

*Meccanismi, 10*

*Meccanismi - collana diretta da Massimiliano Badino,  
Mario Valentino Bramè e Renato Pettoello*

Traduzioni inedite di testi fondamentali, nuovi spunti di riflessione, riscoperte di autentiche gemme dimenticate troppo distrattamente dalla produzione accademica. *Meccanismi* si propone di fornire preziosi strumenti di lavoro a coloro che vogliano mettere mano a problematiche di filosofia e storia della scienza.

Massimiliano Badino

# IL PROFESSORE E IL SUO DEMONO

La lunga lotta di Max Planck contro la  
statistica (1896 - 1906)

Edizioni Melquíades

Copyright © 2010 Ass. cult. “Edizioni Melquíades” – MILANO  
[www.edizionimelquiades.it](http://www.edizionimelquiades.it)  
Prima edizione, settembre 2010  
ISBN 978-88-6218-707-7

# Prefazione

Questo libro deve essere inteso soprattutto come una guida. Nonostante sia passato più di un secolo dal lavoro di Max Planck sul problema del corpo nero e sebbene durante questo lasso di tempo alcuni dei più brillanti storici della fisica abbiano dedicato al suo studio uno sforzo considerevole, il periodo che si conclude con la nascita dell'ipotesi quantistica continua ad affascinare e a riservare sorprese. In particolare, benchè la grande maggioranza degli storici professionisti sia concorde nel considerare troppo semplicistica l'affermazione che Planck discretizzò l'energia dell'oscillatore, è pur vero che per molti fisici e didattici della fisica — a volte in perfetta buona fede o per mere esigenze pedagogiche — il dicembre 1900 rimane il momento in cui l'elemento di energia oggi detto 'quanto' fu introdotto.

Il contributo che questo libro intende dare al riavvicinamento tra le posizioni degli specialisti e quelle del pubblico o dei professionisti di altri campi interessati alla storia della fisica, consiste in un'analisi dettagliata del percorso che condusse Planck dai suoi primi lavori sulla teoria elettromagnetica della radiazione termica, all'ipotesi quantistica. Sull'utilità di affrontare il problema dal punto di vista di un'analisi minuziosa non ci possono essere molti dubbi. Circa quarant'anni fa Hans Kangro compì un'operazione analoga per ciò che riguardava gli aspetti sperimentali della teoria e il suo lavoro ha rappresentato un punto di partenza ineludibile per il tutto lavoro che ne è seguito. Questo libro non aspira a raggiungere lo stesso livello di completezza, ma si pone l'obiettivo di tracciare una strada, spostando l'attenzione sul lato teorico della storia.

Infatti la teoria 'classica' della radiazione di Planck ha costituito il

segreto meglio custodito dagli storici della fisica. Ovviamente tutti quelli che hanno studiato approfonditamente la nascita dell'ipotesi quantistica hanno ripetuto il tortuoso percorso di Planck fra il 1896 e il 1900, ma in pratica il solo Thomas Kuhn ne ha fornito un'articolata ricostruzione. E senza questo fondamentale pezzo del mosaico, molte delle discussioni degli storici sul fatale dicembre 1900 appaiono, ad un pubblico esterno, distinzioni al meglio libresche e al peggio inutili. Ecco dunque il perchè di una guida attraverso le paludi della teoria della radiazione: per mostrare che è in questo cruciale momento — e spesso nelle pieghe degli argomenti più formali — che si annidano le radici della rivoluzione del 1900.

Purtroppo, o per fortuna a seconda dei punti di vista, la discussione della teoria della radiazione richiede notevoli complicazioni formali. Non si tratta solo di una scelta strategica volta ad interessare anche i fisici e i didattici della fisica. In effetti molte delle più interessanti conclusioni storiografiche sono spesso nascoste nel significato profondo delle equazioni. Anche le formule, quindi, raccontano una storia. In particolare, credo che la scelta di organizzare il materiale attorno alla strenua lotta di Planck contro le assunzioni statistiche, aiuti il lettore a trovare un filo rosso narrativo anche nell'astrazione del linguaggio matematico. Molte delle fondamentali scelte di Planck, a partire dalla cruciale ipotesi della radiazione naturale, si possono apprezzare e contestualizzare solo tenendo a mente il suo atteggiamento verso la statistica.

Ci sono due tesi principali in questo libro. La prima è che le critiche di Boltzmann costrinsero Planck a riorganizzare le risorse cognitive con cui egli intendeva portare a termine il suo programma. Inizialmente queste risorse comprendevano solo l'elettromagnetismo e la termodinamica unite mediante un uso esteso delle serie di Fourier per rappresentare le quantità elettromagnetiche di significato macroscopico. Dopo le obiezioni di Boltzmann, tuttavia, Planck fu costretto a fare spazio anche a qualche tipo di assunzione statistica. Egli quindi riorganizzò il proprio programma ed estese ai suoi limiti il linguaggio delle serie di Fourier. Il risultato fu l'ipotesi della radiazione naturale, il cui statuto all'interno del programma di Planck rappresenta egregiamente il suo atteggiamento nei confronti della statistica. Che le critiche di Boltzmann rappresentino una cesura importante non è di per sé una tesi nuova: Kuhn ha sostenuto più o meno la stessa posizione. A differenza di Kuhn, tuttavia, la mia tesi è che il passaggio fra la prima e la seconda parte del programma di Planck fu problematica, ma non implicò radicali rotture con il passato, nè l'adozione completa di assunzioni probabilistiche. Si trattò, invece, di una riorganizzazione delle risorse concettuali

che Planck aveva già a disposizione portata avanti con l'obiettivo di integrare le assunzioni probabilistiche nel programma originario. La seconda tesi è che, considerata insieme alla teoria della radiazione, l'ipotesi quantistica del 1900 si caratterizza per il suo *isolamento epistemico*. Il punto qui non è, come si potrebbe pensare, che la discontinuità implicita nel quanto contraddice la continuità della teoria elettromagnetica. Si tratta invece di due ragioni ben più sottili che possono essere apprezzate solo guardando all'evoluzione complessiva della teoria della radiazione. La prima è che l'ipotesi quantistica non è in alcun modo implicata da ciò che la precede; la seconda, più profonda, ragione è che la procedura combinatoria usata per fondare la quantizzazione cambia il rapporto analogico fra la teoria della radiazione e la teoria cinetica su cui Planck aveva costruito la prima fase del suo lavoro. Le implicazioni di questa discrasia sono importantissime e si estendono fino all'introduzione delle statistiche quantistiche a metà degli anni Venti.

Il primo capitolo traccia il contesto della nostra storia, spiegando contro cosa si indirizzava l'avversione di Planck: l'uso preponderante di metodi statistici inizia con la teoria cinetica dei gas e si estende poi ad altri settori della fisica. Ho scelto di caratterizzare questo 'pericolo statistico' (e le minacce di indeterminismo che esso porta con sé) con la figura del demone. È vero che il demone di Maxwell rappresenta, per così dire, la quintessenza del determinismo microscopico, ma dal punto di vista di Planck esso esemplifica piuttosto ciò che di veramente minaccioso è presente nell'uso della statistica: poichè tale determinismo conduce ad un valore contingente del secondo principio, una conseguenza che Planck non è disposto ad accettare. Il demone è quindi più il prodotto di un abuso delle tecniche statistiche che il campione del determinismo. Il secondo capitolo è il cuore del libro e analizza lo sviluppo della teoria della radiazione. Il punto di svolta in questa storia è senza dubbio rappresentato dalle critiche di Boltzmann. Accanto alle due tesi maggiori enunciate sopra, vi sono altre importanti conclusioni storiografiche che possono essere tratte da questa analisi, la più rimarchevole delle quali è forse una generale rivalutazione del significato della teoria della radiazione: il grande obiettivo di Planck era la rappresentazione formale di un processo di diffusione della radiazione termica, la derivazione della legge di Wien era solo un obiettivo secondario che divenne centrale solo perchè le critiche di Boltzmann demolirono l'iniziale argomento di Planck. Al terzo capitolo è lasciato il compito di trarre le conseguenze del lavoro precedente per quanto riguarda il più noto dei problemi relativi alla storiografia di Planck: introdusse

egli una discretizzazione dell'energia nel 1900? Anche su questo punto le conclusioni che propongo differiscono dall'autorevole opinione di Martin Klein e di Thomas Kuhn, ma si avvicinano a quelle della storiografia più moderna. Per dirla in una battuta, Planck evitò accuratamente di prendere una posizione sull'argomento e il suo generale atteggiamento verso gli argomenti statistici giocò un ruolo centrale in questa sua scelta. Toccò ai suoi successori, Einstein, Ehrenfest, Lorentz, rimuovere l'ipotesi quantistica dal suo isolamento epistemico.

Massimiliano Badino

*Berlino, maggio 2010*



# Ringraziamenti

La gestazione e la composizione di questo libro si è completamente consumata laddove la maggior parte degli eventi narrati hanno avuto luogo, vale a dire Berlino. Quale ricercatore dell'Istituto Max Planck per la storia della scienza (MPIWG) e dell'Istituto Fritz Haber (FHI) ho avuto la possibilità di accedere a una grande quantità di fonti e di letteratura secondaria. È per me un piacere riconoscere qui l'aiuto e il supporto ottenuto dalla biblioteca del MPIWG e dall'Archivio per la storia della Max Planck Gesellschaft. Dal punto di vista intellettuale ho anche potuto beneficiare delle stimolanti discussioni con i miei colleghi del Gruppo per la Storia della Fisica Quantistica della cui competenza ho approfittato in occasioni varie e ripetute. Tra di essi, Dieter Hoffmann e Edward Jurkowitz hanno fornito il contributo più rilevante. Va da sé che questo libro deve essere considerato parte integrante del lavoro di questo gruppo. L'essenza del capitolo terzo è stata presentata alla prima conferenza sulla storia della fisica quantistica (HQ1) tenutasi a Berlino nel luglio 2007. I risultati sono poi stati pubblicati in un articolo sugli *Annalen der Physik* alla cui stesura Clayton A. Gearhart ha dato un contributo fondamentale con critiche acute e costruttive. I miei frequenti scambi epistolari con Michel Janssen hanno anche giocato un ruolo nel formare la mia opinione sul modo in cui la letteratura secondaria ha trattato alcuni aspetti della teoria di Planck. Durante il meeting HSS a Phoenix, AZ nel novembre 2009 ho avuto modo di conoscere Allan A. Nee-dell con cui ho poi intrattenuto un rapporto epistolare che mi ha chiarito alcuni punti decisivi riguardanti il 1900. Infine è inevitabile che il posto d'onore nei ringraziamenti spetti al direttore del dipartimento I del MPIWG,

Jürgen Renn. È stata la sua ferma convinzione nell'importanza dell'impresa unita al suo contagioso entusiasmo a spingermi lungo una strada che da solo difficilmente avrei percorso.

# Indice

<b>1</b>	<b>La statistica e la fisica</b>	13
1.0.1	La nuova teoria del calore	14
1.0.2	La teoria cinetica dei gas	18
1.1	Il demone e il suo profeta	22
1.1.1	Tra meccanica e probabilità	22
1.1.2	Una nuova varietà di meccanica	27
1.1.3	Il modello combinatorio del 1877	30
1.2	Il professore	38
<b>2</b>	<b>Il demone intrappolato: La teoria della radiazione (1895-1900)</b>	41
2.1	Introduzione: Il problema della radiazione termica	43
2.2	I fondamenti del programma di Planck: La prima parte della Pentalogia	46
2.2.1	Un nuovo strumento teorico: l'oscillatore hertziano	48
2.2.2	Lineamenti del programma di Planck	58
2.3	Un atteso guastafeste	61
2.4	Il fallimento della prima parte della Pentalogia	65
2.4.1	Un ultimo disperato tentativo	65
2.4.2	L'obiezione mortale	76
2.5	La riorganizzazione del programma di Planck	77
2.5.1	Costruire sulle macerie: La quarta comunicazione	78
2.5.2	Il completamento del programma nella quinta parte della Pentalogia	96
2.5.3	La teoria della radiazione di Planck: una valutazione complessiva	110

<b>3</b>	<b>1900: Il demone liberato</b>	115
3.1	Da marzo ad ottobre	115
3.1.1	Questioni ancora aperte	115
3.1.2	Cara vecchia termodinamica	116
3.2	Da ottobre a dicembre: il demone liberato	122
3.2.1	Non poteva essere così facile	122
3.2.2	Qualunque porto nella tempesta	124
3.2.3	La quantizzazione in contesto	148
3.3	Oltre Planck: il futuro del demone	150
3.3.1	La rivoluzione quantistica: eureka o QED?	150
3.3.2	Le tensioni dell'ipotesi quantistica	152
<b>A</b>	<b>Distribuzioni gamma e beta</b>	157
<b>B</b>	<b>Una derivazione alternativa della legge di Wien</b>	159
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	161

# Capitolo 1

## La statistica e la fisica

La fisica contemporanea ci ha abituato a sorprese e paradossi di ogni tipo. La teoria della relatività, con le sue concezioni dello spazio, del tempo e della simultaneità e soprattutto la meccanica quantistica, con la sua sfida al determinismo, hanno ripetutamente messo in crisi il senso comune. Questa rivoluzione cominciò nell'Ottocento. La teoria cinetica dei gas, intersecando e facendo interagire varie aree della conoscenza — meccanica, termodinamica, chimica fisica, statistica — mise progressivamente in rilievo le tensioni latenti nell'impianto classico. La meccanica, quando applicata a sistemi altamente complessi come i gas, richiedeva l'uso sistematico di tecniche probabilistiche non già solo per approssimare risultati sperimentali — come era stato fino ad allora, ad esempio, per il metodo dei minimi quadrati — ma per trarre inferenze anche sulla vera natura dei fenomeni macroscopici. In questo primo capitolo presenterò a grandi tratti il rapporto fra fisica e statistica dalla metà dell'Ottocento fino al programma di Planck in teoria della radiazione.

Introdotta inizialmente come un'alternativa alla teoria sostanzialistica del calore, la concezione cinetica — ossia la tesi che i fenomeni termici siano dovuti al moto libero delle particelle — venne progressivamente sviluppata con l'aiuto di tecniche probabilistiche sempre più sofisticate che, se da una parte diedero luogo ad uno schema teorico estramente duttile e potente noto poi come meccanica statistica, dall'altra posero sfide decisive a chi considerava tutti i fenomeni naturali come deterministici. In particolare, la teoria cinetica condusse all'interpretazione statistica del secondo principio, un'interpretazione che fu fortemente avversata da molti,

primo fra tutti Planck.

Il lettore esperto potrà trovare questo capitolo carente quanto a dettagli storici riguardanti lo sviluppo della termodinamica e della teoria cinetica dei gas. Tutto ciò è voluto: esistono ottime analisi storiche dell'argomento<sup>1</sup> nelle quali il lettore può trovare i dettagli. In vista dello scopo che mi prefiggo in questo libro, ho preferito concentrare questo primo capitolo su un fondamentale messaggio: la teoria cinetica generò una reinterpretazione in chiave statistica della termodinamica e ciò a Planck non piacque affatto perché egli sosteneva invece il valore assoluto della termodinamica stessa. È questa l'idea che deve guidarci nei prossimi capitoli, i quali, il lettore non dubiti, presenteranno tutti i dettagli necessari.

### ***1.0.1 La nuova teoria del calore***

Intorno alla metà dell'Ottocento lo studio dei fenomeni connessi alla generazione, trasmissione e assorbimento del calore andò incontro ad un cambiamento radicale. Per parecchie decadi tale studio si era fondato sull'ipotesi che ciò che chiamiamo calore fosse un tipo particolare di fluido in grado di passare da un corpo ad un altro. Quando un oggetto si scalda, esso acquista 'calorico', che poi cede progressivamente ad altri corpi o all'ambiente circostante. Questo modo di vedere le cose, consolidatosi nella seconda parte del Settecento, è rimasto nel nostro modo di esprimerci riguardo ai fenomeni termici. Ancora oggi siamo soliti riferirci al calore come qualcosa che possa essere ottenuto, perduto, scambiato, come se si trattasse di una sostanza o di un oggetto.

L'osservazione che incrinò questa convinzione fu che il calore può essere utilizzato per generare lavoro meccanico e, viceversa, può essere generato da esso. La diffusione delle macchine termiche stimolate dalla rivoluzione industriale suggerì domande sull'efficienza e i margini di miglioramento di tale macchine che non erano state considerate rilevanti da uno studio puramente intellettuale del calore. Le prime macchine termiche funzionavano con il vapore prodotto dall'acqua, ma esistevano forse sostanze atte a migliorare il rendimento della macchina? Se il calore generava lavoro e il lavoro generava calore, era possibile costruire una macchina che usasse parte del lavoro prodotto per autoalimentarsi e quindi andare

---

<sup>1</sup> In particolare si può vedere (Brush 1976, 1983, Uffink 2007).

avanti per sempre? Ad esempio, era possibile alimentare una nave a vapore usando il moto delle onde generato dal suo stesso incedere?

All'inizio dell'Ottocento Sadi Carnot (1796-1832) fu tra i primi a riflettere sistematicamente su questi problemi. Lavorando nella cornice concettuale della teoria del calorico, egli basò le sue considerazioni sull'analogia fra il trasferimento di calore e la caduta di una sostanza. Quando il calorico viene trasferito da una temperatura più alta ad una più bassa, esso genera lavoro meccanico esattamente come l'acqua di una cascata può muovere la ruota di un mulino cadendo da una quota maggiore ad una quota minore. Questa analogia, illuminante per ciò che riguardava la questione dell'efficienza delle macchine termiche, non forniva però indicazioni su come il processo inverso potesse avere luogo. Era ben noto, ad esempio, che quando si perforano blocchi di metallo per ricavarne cannoni, l'attrito produce quantità relevantissime di calore. Se il calore è una sostanza, come può essere prodotta? Nei suoi manoscritti più tardi, pubblicati solo molti anni dopo la morte, Carnot abbandonò l'ipotesi del calorico suggerendo che il calore fosse a sua volta un tipo di moto meccanico.

Ma i passi decisivi verso la concezione del calore come moto ebbero luogo solo negli anni Quaranta del secolo, grazie al fortunato incontro tra un abile sperimentatore e un raffinatissimo teorico. L'abile sperimentatore era James Prescott Joule che, profondamente convinto della natura meccanica del calore e della mutua conversione delle forze, riuscì a misurare la corrispondenza fra una caloria e l'equivalente quantità di lavoro meccanico prodotto. Il raffinato teorico era invece William Thomson (1851-1923), futuro barone Kelvin, il quale nei medesimi anni, e dopo aver ascoltato Joule presentare i suoi risultati ad un meeting della British Association, iniziò a riflettere sul problema dell'efficienza da un nuovo punto di vista. L'idea di una macchina termica autoalimentantesi, un cosiddetto *perpetuum mobile*, lo colpì come un'assurdità, ma allo stesso tempo, la sua impossibilità poneva questioni di principio anche rinunciando all'idea del calore come una sostanza immutabile.

In quegli anni, infatti, si andava diffondendo la dottrina della conservazione dell'energia e del lavoro meccanico. Se, ora, il calore è una forma di lavoro o di energia, come può accadere che una nave non possa essere alimentata dal lavoro che essa stessa genera solcando il mare? L'impossibilità del *perpetuum mobile* sembrerebbe implicare che una porzione del lavoro prodotto dalla macchina non viene convertito in energia meccanica. Thomson lavorò sul problema dell'incompatibilità fra conservazione dell'energia e impossibilità del *perpetuum mobile* elaborando l'idea che la

mutua conversione di calore in lavoro meccanico non avviene in modo perfettamente simmetrico, ma parte del lavoro prodotto da una sorgente di calore si rende indisponibile per lo sfruttamento meccanico pur non essendo stato distrutto.

Le riflessioni di Thomson, seppur qualitative, costituirono il primo abbozzo di quello che sarebbe diventato il secondo principio della termodinamica accanto al principio di conservazione dell'energia. Fu però Rudolf Clausius (1822-1888), in Germania, a dare un più preciso senso formale a queste intuizioni. Fin dall'inizio degli anni Cinquanta Clausius aveva sottoscritto la concezione meccanica del calore. Inizialmente, tuttavia, questa ipotesi non aveva giocato alcun ruolo attivo nel suo approccio. Nel suo primo articolo sull'argomento egli aveva impostato il problema come un conflitto fondamentale (Clausius 1851). Da una parte la dottrina di Carnot secondo la quale il lavoro meccanico si produce trasferendo il calore da un corpo a temperatura maggiore ad uno a temperatura minore conservando nel mentre il calorico; dall'altra i risultati di Joule secondo cui il calore può essere prodotto dal moto. Clausius vedeva la ragione ultima del conflitto nell'assunzione di Carnot che il calore fosse una sostanza incorruttibile. Lasciando cadere questa clausola, il conflitto spariva. Per tale ragione Clausius sostenne che il calore era piuttosto dovuto al moto dei costituenti microscopici dei corpi. Questa ipotesi, tuttavia, fu avanzata solo come alternativa alla teoria sostanzialistica. Infatti, nel resto del suo articolo Clausius non si occupò di svilupparla, ma si dedicò invece a caratterizzare meglio il rapporto fra calore e lavoro.

A questo scopo egli si servì abbondantemente della tecnica dei cicli già introdotta da Carnot. Questa tecnica consisteva nell'immaginare una sostanza soggetta ad una serie di trasformazioni fisiche alla fine delle quali essa si ritrovava nello stesso stato iniziale. Il metodo dei cicli di Carnot era molto potente. In primo luogo esso combinava la flessibilità teorica (le trasformazioni erano immaginarie) con il rigore sperimentale (il comportamento qualitativo del sistema era desunto dagli esperimenti); in secondo luogo, poiché il sistema ritornava nello stato iniziale, le conclusioni che si potevano trarre dal ciclo erano indipendenti dalla natura della sostanza usata. Era in questo modo che Carnot aveva concluso che l'efficienza di una macchina termica non dipende dalla sostanza usata per trasportare il calore. Applicando il metodo dei cicli ad un gas (il più semplice e maneggevole degli stati di un sistema fisico), Clausius mostrò che il principio di Carnot e i risultati di Joule possono formalmente coesistere: ogni volta che una quantità di calore viene trasferita da una temperatura maggiore ad una



minore, parte di questo calore produce lavoro e parte produce cambiamenti termici nel sistema. L'espressione sintetica di questo enunciato è ciò che divenne poi noto come primo principio della termodinamica:

$$dQ = dU + dW \quad (1.1)$$

Questa equazione significa che una variazione di calore comporta la produzione di lavoro esterno  $W$ , ma anche l'incremento di energia interna  $U$  (Clausius 1851, 12):

[L]a quantità di calore  $Q$  assorbita dal gas durante un cambiamento di volume e temperatura può essere scomposta in due porzioni. Una di queste,  $U$ , che comprende il calore sensibile e il calore necessario per il lavoro interno, [...] è una funzione di [volume] e [temperatura] ed è perciò determinata dallo stato del gas all'inizio e alla fine del processo; mentre l'altra porzione, che comprende il calore speso in un lavoro esterno, dipende non solo dallo stato del gas in questi due estremi, ma anche dal modo in cui il processo si è sviluppato.

Nello svolgere il suo argomento, Clausius usò spesso il postulato che il calore passa spontaneamente da un corpo più caldo ad uno più freddo e mai viceversa. Progressivamente si giunse a comprendere che questo enunciato, confermato dall'esperienza di ogni giorno, ha una relazione con l'impossibilità del *perpetuum mobile* formulata da Thomson. Infatti la produzione di lavoro dal calore è strettamente legata al trasferimento di calore fra temperature diverse. Combinando le due trasformazioni ci si potrebbe chiedere in quale proporzione una minore quantità di calore trasferita da una temperatura più alta produce lo stesso lavoro di una quantità maggiore che si sposta fra corpi più freddi. Nel 1854 Clausius si riferì a questo complesso nucleo concettuale come al 'secondo principio' (Clausius 1854, 85-86):

In tutti i casi in cui una quantità di calore è convertita in lavoro e in cui il corpo che subisce questa trasformazione ritorna infine alla sua condizione originaria, un'altra quantità di calore deve essere necessariamente trasferita da un corpo più caldo ad uno più freddo; e la grandezza di quest'ultima quantità di calore, in relazione alla prima, dipende soltanto dalle temperature dei corpi fra i quali passa il calore e non dalla natura del corpo che effettua la trasformazione.

In un importante articolo del 1862 Clausius fece un passo avanti decisivo nella caratterizzazione dell'equivalenza fra queste trasformazioni. Egli stabilì che il rapporto  $Q/T$  costituisce il valore di equivalenza fra trasformazioni termodinamiche e che, se il processo è reversibile,

la trasmissione di calore e la produzione di lavoro devono compensarsi ovvero:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (1.2)$$

dove l'integrale è esteso sull'intero processo. Questa espressione formale del secondo principio ha senso matematico solo se l'integrando è una funzione di stato. Sappiamo che la quantità di calore non lo è, quindi  $T$  deve essere ciò che si chiama il denominatore integrante di  $dQ$ . Il rapporto è quindi uguale ad un'opportuna funzione di stato che Clausius chiama entropia. In questo modo egli arriva alla formulazione moderna del secondo principio della termodinamica: in un processo reversibile l'entropia rimane costante, in un processo irreversibile essa tende ad aumentare.

### ***1.0.2 La teoria cinetica dei gas***

In gran parte i risultati della termodinamica di Clausius e Thomson erano indipendenti dall'ipotesi che il calore derivasse dal moto dei costituenti microscopici dei corpi. I motivi erano molteplici. In primo luogo le conclusioni della termodinamica erano estremamente generali, mentre l'introduzione di specifiche ipotesi sulla natura e sul comportamento delle particelle microscopiche avrebbe necessariamente limitato la portata delle derivazioni. In secondo luogo, fu subito chiaro che, se si ammetteva che le particelle si comportassero come punti materiali soggetti alle leggi della meccanica, allora le uniche conclusioni che si potevano ottenere riguardavano valori medi. Infatti anche una piccola quantità di gas consiste di molti miliardi di particelle che collidono fra loro innumerevoli volte al secondo. Una previsione esatta del comportamento di un tale sistema meccanico è totalmente al di fuori delle nostre capacità computazionali: possiamo al più sperare di ottenere informazioni sul numero medio di collisioni e quindi sulla distribuzione dell'energia o della velocità delle particelle.

Per superare questa difficoltà è necessario ricorrere a tecniche provenienti dalla statistica e dalla teoria della probabilità. Un esempio famoso in cui questo tipo di argomentazione ha condotto a risultati importanti è il concetto di libero cammino medio. Nel 1858 Buys-Ballot obiettò che il lento moto di diffusione di un gas era incompatibile con l'altissima velocità

delle sue particelle. Un gas occupa il volume disponibile molto lentamente, nonostante la velocità media di una molecola sia sufficiente, nel tempo impiegato per diffusione completa, a coprire la medesima distanza molte volte. Clausius rispose a questa obiezione contro il modello cinetico rilevando che la diffusione da noi osservabile a livello macroscopico non è il risultato immediato del moto libero delle molecole, ma di un moto continuamente interrotto da collisioni (Clausius 1858). Egli calcolò il percorso coperto in media da una molecola fra due collisioni successive, il libero cammino medio, e suppose che fosse questa distanza a costituire l'unità di misura della diffusione del gas come un tutto. Il conseguente tempo di espansione risultò compatibile con i lenti tempi osservati. Era chiaro che l'accuratezza delle previsioni dipendeva strettamente dal dettaglio del modello microscopico ipotizzato e dalla raffinatezza degli strumenti matematici a disposizione. Nel caso del libero cammino medio Clausius adottò un modello molto rudimentale e si accontentò di stime riguardanti l'ordine di grandezza del limite inferiore. L'anno precedente aveva adottato un semplice modello meccanico per ricondurre la pressione di un gas alla trasmissione di impulso dovuta alle collisioni delle molecole contro le pareti del contenitore (Clausius 1857).

L'analisi del gas a partire dall'ipotesi che le sue proprietà termiche derivino dal moto libero delle molecole che lo costituiscono è detta teoria cinetica del gas. Questo approccio ottenne un impulso decisivo verso la fine degli anni Cinquanta con l'introduzione del concetto di funzione di distribuzione. La funzione di distribuzione — delle velocità molecolari, delle energie cinetiche e di quant'altro possa essere attribuito alle molecole — ci dice quante molecole nel gas godono, in media, di un certo valore di una certa proprietà, ad esempio quante hanno una certa velocità. La funzione di distribuzione è un tipico strumento concettuale della statistica e può essere utilizzata per calcolare i valori medi di qualunque grandezza. Nel 1860 James Clerk Maxwell (1831-1879) si chiese quale fosse la distribuzione di velocità rappresentante lo stato di equilibrio termico (Maxwell 1860). Con distribuzione di equilibrio si deve intendere quella che non è alterata dalle collisioni molecolari e che si mantiene indefinitamente nel tempo. Usando argomenti basati sul calcolo delle probabilità, Maxwell stabilì che la distribuzione stazionaria ha una forma molto simile alla curva di Gauss; in termini moderni si può scrivere come segue:

$$f(v)dv = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (1.3)$$

L'equazione (1.3) fornisce il numero di molecole la cui velocità è compresa fra  $v$  e  $v + dv$ ; essa dipende dal numero di molecole  $N$  (per una mole di gas si tratta del numero di Avogadro), dalla temperatura  $T$  del gas, dalla massa molecolare  $m$  e da una costante  $k$  oggi nota come costante di Boltzmann. L'espressione (1.3) non corrisponde all'originale maxwelliano, ma per i nostri scopi è sufficiente notare che i suoi elementi statistici sono il termine esponenziale dell'energia (che la rende parente stretta della distribuzione di Gauss) e la dipendenza da  $v^2$  (che invece la rende diversa dalla gaussiana). Gli altri elementi della formula sono invece quantità dipendenti dalle specificità fisiche del sistema.

La derivazione della distribuzione di equilibrio che Maxwell propose nel 1860 era comunque insoddisfacente. Le assunzioni probabilistiche che la supportavano erano ancora precarie, come lo stesso Maxwell riconobbe in seguito. Dopo averci lavorato sopra per più di un lustro, nel 1867 egli propose una nuova e più completa 'teoria dinamica del gas' (Maxwell 1867). La forza di questa nuova teoria non stava solamente in una migliore e più generale derivazione della distribuzione di equilibrio, ma anche nell'applicazione dell'approccio cinetico ai cosiddetti fenomeni di trasporto (viscosità, conduzione termica e diffusione). Per la nostra storia ci sono tuttavia due punti della teoria del 1867 che devono essere sottolineati più degli altri.

Il primo punto riguarda lo sviluppo delle tecniche probabilistiche nella teoria cinetica. Dal punto di vista formale la teoria del 1867 era di gran lunga più sofisticata di tutto ciò che l'aveva preceduta. Maxwell raccolse tutte le assunzioni probabilistiche esplicite o implicite che erano state avanzate fino a quel momento e le condensò in un'ipotesi che, da allora in poi, fu sempre posta a fondamento di ogni analisi cinetica. L'ipotesi è la seguente. Il problema del calcolo della distribuzione di equilibrio consiste essenzialmente nella valutazione del numero delle collisioni molecolari. Una distribuzione di velocità è in equilibrio quando per ogni molecola che perde una velocità arbitraria ve ne è, in media, una che l'acquista così che il numero di molecole che possiedono tale velocità rimane costante nel tempo. Ora, qual è la probabilità che nel tempo  $dt$  avvenga una collisione che coinvolge due molecole di velocità  $v_1$  e  $v_2$  rispettivamente? L'ipotesi fondamentale dice che questa probabilità è  $\mathbf{P}(v_1, v_2) = \mathbf{P}(v_1) \cdot \mathbf{P}(v_2)$ . In altri termini la probabilità è pari al prodotto delle probabilità che una molecola abbia velocità  $v_1$  e un'altra velocità  $v_2$  rispettivamente. Dal punto di vista probabilistico ciò significa che i due eventi in cui le molecole hanno le velocità suddette sono indipendenti l'uno dall'altro. Si suole indicare questa assun-

zione con la parola tedesca *Stosszahlansatz* (letteralmente, ‘assunzione sul numero delle collisioni’, spesso abbreviata in SZA).<sup>2</sup>

Il secondo punto riguarda invece lo statuto della distribuzione di equilibrio. Maxwell era riuscito a dimostrare che la sua distribuzione è stazionaria, ossia una volta che è stabilita, essa continua a valere nel tempo. Ma è l’unica distribuzione stazionaria? Ossia, si può dimostrare che se il sistema possiede una distribuzione che non varia nel tempo, allora essa è una maxwelliana? Non si tratta affatto di un ozioso problema formale. Dal punto di vista termodinamico esiste un solo stato di equilibrio, quello in cui nessuna parte del sistema scambia calore con nessun altra poiché si trovano tutte alla stessa temperatura. Alternativamente, il sistema è in equilibrio quando l’entropia possiede il valore massimo. Ora, se la teoria cinetica è un adeguato metodo di studio dei fenomeni termici, allora deve essere in grado di ritrovare questo risultato fondamentale. Se si scoprisse che la distribuzione di Maxwell non è l’unica distribuzione di equilibrio, ossia che esistono due descrizioni dell’equilibrio ugualmente valide dal punto di vista cinetico, la teoria sarebbe intrinsecamente ambigua e, in ultima analisi, inutilizzabile. Il problema, come si vede, consiste essenzialmente nella possibilità di ricavare il secondo principio con i mezzi meccanici e statistici della teoria cinetica: si deve mostrare che, nel tempo, il sistema tende ad uno stato finale unico descritto dalla distribuzione di Maxwell.

Sebbene nessuno dubitasse dell’unicità della distribuzione di equilibrio, nel 1867 Maxwell non riuscì a darne una dimostrazione soddisfacente. E, come si vedrà tra poco, la dimostrazione era ben lungi dall’es-

---

<sup>2</sup> In realtà una definizione completa della SZA è più complessa e riguarda anche le caratteristiche geometriche del moto molecolare, ad esempio il volume coperto dalle particelle (Ehrenfest and Ehrenfest 1911, Dias 1994). Poiché qui siamo interessati essenzialmente al nucleo probabilistico della SZA, possiamo tralasciare questi dettagli. Si noti anche un ulteriore punto: si è ormai stabilita l’usanza, nella letteratura specialistica, di identificare la SZA con l’assunzione del disordine (o caos) molecolare introdotta da Ludwig Boltzmann (1844-1906) alla fine dell’Ottocento. Paul e Tatiana Ehrenfest, nel loro fondamentale articolo del 1911 sottolineano tuttavia che si tratta di due ipotesi distinte, anche se strettamente collegate. Il caos molecolare è infatti un particolare arrangiamento del sistema nel suo complesso che consente alla SZA di valere anche per intervalli di tempo maggiori di  $dt$ . In questo libro la situazione è resa più complessa dal fatto che Planck intese il caos molecolare nel senso moderno favorendo ulteriormente la confusione fra i due concetti. Per semplicità qui si intenderà il caos molecolare come uno stato del sistema tale per cui la SZA vale indefinitamente nel tempo.

sere banale. Ma soprattutto, essa richiese di approfondire ulteriormente il complesso legame fra la probabilità e la meccanica.

## 1.1 Il demone e il suo profeta

### 1.1.1 *Tra meccanica e probabilità*

I primi quindici anni di vita della teoria cinetica avevano visto un lento, ma costante incremento dell'uso di assunzioni probabilistiche, le quali si erano fatte sempre più sofisticate, complesse e pervasive. Esse rappresentavano un ingrediente ineliminabile degli argomenti cinetici, benchè non fosse ancora chiaro fino a che punto, e in che modo, tale ingrediente potesse armonizzarsi con la componente meccanica e deterministica. Lo studio della relazione fra meccanica e probabilità fu il tema principale del lavoro di Ludwig Boltzmann. Immediatamente dopo la pubblicazione della teoria di Maxwell, Boltzmann affrontò il problema di generalizzarne l'approccio e di dimostrare l'unicità della distribuzione di equilibrio (Boltzmann 1868). La prima parte del suo articolo si occupa dell'analisi delle collisioni e deriva la maxwelliana usando la SZA e la condizione di equilibrio secondo cui collisioni opposte devono essere reciprocamente bilanciate.

Ma di grande interesse sono anche le ultime due sezioni dell'articolo, dedicate ad una prospettiva estremamente originale (Boltzmann 1909, I, 80-96) basata sul calcolo combinatorio. Boltzmann mostra che la distribuzione di Maxwell sia in due che in tre dimensioni (ossia sul piano e nello spazio) può essere ottenuta calcolando il numero dei modi in cui le molecole possono essere sistemate in cellette di energia appositamente definite. In questo approccio non è più necessario fare alcuna assunzione sul meccanismo di interazione fra molecole poiché, di fatto, esso non ha nulla di meccanico. L'idea di applicare il calcolo combinatorio al problema della distribuzione di equilibrio non aveva precedenti in teoria cinetica. Essa è senza dubbio legata alla natura statistica della distribuzione: dopo tutto le distribuzioni di tipo gaussiano possono essere usate anche per descrivere processi di estrazioni di biglie da urne e così via. Ma Boltzmann, come vedremo fra poco, fa molto di più che fornire una semplice illustrazione della distribuzione di Maxwell. Egli apre completamente le porte della teoria cinetica al 'demone' della statistica. Nel seguito esamineremo l'argomento

di Boltzmann nel dettaglio in primo luogo perché esso è stato spesso tralasciato dai commentatori,<sup>3</sup> in secondo luogo perché in esso sono contenuti alcuni elementi che saranno preziosi nel prosieguo della nostra storia.

L'argomento può essere diviso in tre parti. In primo luogo si fa la mostra degli strumenti. Si consideri il caso bidimensionale di particelle che si muovono su una superficie e che interagiscono mediante forze conservative (ad esempio collisioni elastiche). Si assuma che il numero di particelle ( $n$ ) e l'energia totale ( $E$ ) siano entrambe costanti del problema, così che lo stato del sistema può essere descritto da una funzione di  $n - 1$  parametri che indicano l'energia di tutte le molecole meno una (l'ultima essendo fissata dal valore dell'energia totale). Poiché, tuttavia, la scelta dell'unica particella da lasciare fuori dal computo è del tutto arbitraria, possiamo rappresentare lo stato del sistema come una combinazione di  $n$  funzioni della velocità o dell'energia cinetica<sup>4</sup> di tutte le particelle rispettivamente:

$$\varphi_i(\mathbf{c}_j)d\mathbf{c}_j \quad \forall j \neq i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (1.4)$$

$$\psi_i(k_j)dk_j \quad \forall j \neq i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (1.5)$$

La notazione usata da Boltzmann è un poco difficile da spiegare, ma alla lunga si rivela comoda. Poniamo di aver fissato una molecola con l'indice  $i$ ; allora la prima serie di funzioni specifica i valori del vettore di velocità per ognuna delle  $n - 1$  molecole restanti identificate con l'indice  $j$ .<sup>5</sup> Un significato analogo si attribuisce alla seconda serie di funzioni che determina la velocità cinetica delle particelle rimanenti.<sup>6</sup> Il sistema è in equilibrio quando queste funzioni sono stazionarie, ossia non cambiano nel tempo. La funzione di distribuzione dell'energia è più semplice da maneggiare (essendo l'energia una grandezza scalare), quindi Boltzmann

---

<sup>3</sup> Una notevole eccezione sono i lavori di Domenico Costantini e dei suoi collaboratori (Costantini et al. 1996, Costantini and Garibaldi 1997).

<sup>4</sup> Siccome Boltzmann trascura il caso di forze esterne, solo l'energia cinetica deve essere presa in considerazione. Si tratta quindi di un gas ideale.

<sup>5</sup> La notazione  $\mathbf{c}_j$  indica il vettore  $\mathbf{c}_j = (c_1, \dots, c_n)$  che riunisce i valori dei vettori velocità delle singole particelle ad eccezione della velocità  $c_i$  che viene lasciata fuori dal computo.

<sup>6</sup> Si noti che, mentre nel caso dell'energia le condizioni del sistema determinano completamente il valore restante, nel caso della velocità viene determinata solo una delle tre componenti vettoriali. Questo comporta una relazione analitica piuttosto complicata fra le funzioni- $\varphi$  e le funzioni- $\psi$ .

concentra la sua attenzione su di essa. Per mezzo di un argomento analitico mostra che la condizione di equilibrio è equivalente a dire che  $\psi_i$  è funzione delle sole energie residuali. Se si assume che l'energia totale è esprimibile con  $n\epsilon$  (dove  $\epsilon$  è una certa quantità di energia piccola a piacere, ma fissa), allora  $\psi_i = \psi_i(n\epsilon - k_i)$ . Il senso di questo risultato è che la funzione di distribuzione dipende dal totale dell'energia che rimane quando si è tolta l'energia della singola molecola a cui la funzione si riferisce. Il significato di questo passaggio è notevole: esso ci dice che la descrizione del sistema dipende dai vari modi in cui l'energia può distribuirsi sulle restanti molecole. Questo risultato, che Boltzmann ottiene lavorando semplicemente sulle proprietà meccaniche del sistema nell'ipotesi che non avvengano collisioni, costituisce una necessaria preparazione all'argomento combinatorio: l'intero problema di calcolare la funzione di distribuzione può infatti essere ricondotto ad un modello binomiale in cui si calcolano i modi di allocare l'energia  $n\epsilon - k_i$  sulle molecole restanti, dato che la molecola su cui concentriamo l'attenzione ha energia  $k_i$ . Questo calcolo fornisce la probabilità marginale dell'evento 'la molecola  $i$  ha energia cinetica  $k_i$ ', espressa come rapporto fra il numero di casi favorevoli (numero di modi di distribuzione dell'energia rimanente fra le molecole rimanenti) e il numero totale di casi (numero di modi di distribuire tutta l'energia fra tutte le molecole).

Per fissare le idee Boltzmann immagina che le molecole siano individualmente numerate e, fissando per la prima molecola la generica energia  $k_1 = i$ , mostra come si può costruire progressivamente una procedura combinatoria. Si assuma che l'energia totale sia  $E = p\epsilon$  e che il continuo di energie sia diviso in  $p$  cellette  $[0, \epsilon], [\epsilon, 2\epsilon], \dots, [(p-1)\epsilon, p\epsilon]$ . Dunque la quantità  $\epsilon$  rappresenta l'estensione (piccola a piacere, ma fissa) della celletta di energia e ci sono  $p$  possibili assegnazioni di energia. Come primo passo limitiamoci al caso in cui ci siano solo due molecole ( $n=2$ ). Questo caso è ovvio: non appena la prima molecola è posizionata in una celletta qualunque, la posizione della seconda è automaticamente fissata dalla condizione sull'energia totale. Se ad esempio la prima molecola fosse nella celletta  $[0, \epsilon]$ , la seconda dovrebbe posizionarsi nella  $[(p-1)\epsilon, p\epsilon]$ , se fosse nella celletta  $[\epsilon, 2\epsilon]$ , la seconda andrebbe nella  $[(p-2)\epsilon, (p-1)\epsilon]$  e così via. Ne consegue che la probabilità di una certa configurazione delle due molecole dipende solo dalla probabilità che la prima molecola finisca in una certa celletta. Poiché le cellette sono tutte equiprobabili la probabilità marginale si riduce a:



$$W(k_1 = i, n = 2) = \frac{1}{p} \quad (1.6)$$

Il caso in cui  $n = 3$  è più interessante. In primo luogo si calcola il numero totale di modi in cui si possono collocare le due molecole data la collocazione della prima. Se la molecola viene collocata nell'ultima cella, quella con energia  $[(p-1)\epsilon, p\epsilon]$  vi è un solo modo di distribuire le rimanenti, vale a dire nella prima cella con energia  $[0, \epsilon]$ . Questo perché la prima molecola possiede tutta l'energia disponibile. Se invece la molecola singola è nella penultima, allora ci sono due modi di distribuire le restanti: una nella prima e una nella seconda e viceversa. Arretrando ulteriormente la molecola avremo tre modi di distribuzione, poi quattro, e così via, quindi il numero totale di modi di distribuzione è:

$$N_3 = 1 + 2 + 3 + \dots + p = \frac{p(p+1)}{2} \quad (1.7)$$

Questo è il numero di casi possibili (ossia il fattore di normalizzazione della probabilità) per  $n = 3$ . Qual è il numero di casi favorevoli al fatto che la molecola sia in una data celletta? Ammettiamo come detto che che  $k_1 = i\epsilon$ , dove l'indice  $i$  può assumere qualsiasi valore da 0 a  $p$ . Ciò significa che l'energia  $(p-i)\epsilon = q\epsilon$  è disponibile per le molecole rimanenti, ossia ci sono  $q$  possibili cellette di energia da definire. Ora, è facile rendersi conto che questo modo di porre il problema lo riconduce immediatamente al problema precedente. Infatti, il numero di casi favorevoli al fatto che la prima molecola abbia energia  $i\epsilon$  è misurabile dal numero di modi di distribuire 2 molecole sulle restanti  $q$  cellette, che è il problema precedente con  $n = 2$  la cui risposta, come già sappiamo, è che ci sono  $q$  modi equiprobabili. Di conseguenza:

$$W(k_1 = i, n = 3) = \frac{2q}{p(p+1)} \quad (1.8)$$

A questo punto è facile capire il trucco: ad ogni stadio si deve calcolare il numero totale di casi e considerare come numero di casi favorevole quello ottenuto come numero totale allo stadio precedente. Ad esempio, per  $n = 4$  il fattore di normalizzazione diviene:

$$N_4 = \frac{p(p+1)(p+2)}{6} \quad (1.9)$$

Il numero di casi favorevoli, come sappiamo è  $F_4 = \frac{q(q+1)}{2}$ , per cui la

distribuzione di probabilità per questo sistema è:

$$W(k_1 = i, n = 4) = \frac{3q(q+1)}{p(p+1)(p+2)} \quad (1.10)$$

Questa procedura costruttiva può essere facilmente generalizzata e ciò conduce alle seguenti espressioni per il fattore di normalizzazione, il numero di casi favorevoli e la distribuzione di probabilità per  $n$  molecole:

$$N_n = \frac{(n+p-2)!}{(p-1)!(n-1)!} = \binom{n+p-2}{p-1} \quad (1.11)$$

$$F_n = \frac{(n+q-3)!}{(q-1)!(n-2)!} = \binom{n+q-3}{q-1} \quad (1.12)$$

$$W(k_1 = i, n) = \binom{n+q-3}{q-1} \left[ \binom{n+p-2}{p-1} \right]^{-1} \quad (1.13)$$

L'estensione di questa analisi combinatoria al caso continuo richiede che si faccia attenzione ad alcuni particolari tecnici. L'energia discreta  $k = i$  deve essere cambiata nell'intervallo infinitesimo  $(k, k + dk)$  e, per seguire meglio l'argomento molto (troppo) condensato di Boltzmann, farò uso delle funzioni beta e gamma e delle corrispondenti distribuzioni (vedi appendice A). Il fattore di normalizzazione discreto (1.11) in termini di funzioni beta e gamma diviene:

$$N_n = [(p+n-1)B(n, p)]^{-1} = \frac{\Gamma(n+p)}{\Gamma(n)\Gamma(p)} \cdot \frac{1}{(p+n-1)} \quad (1.14)$$

Analogamente, la distribuzione di probabilità marginale è:

$$W(i, n) = \frac{(p+n-1)}{(q+n-2)} \cdot \frac{B(n, p)}{B(n-1, q)} \quad (1.15)$$

che è una funzione di  $i$  per via della relazione  $q = p - i$ . La forma della distribuzione non è particolarmente sorprendente se si considera che il modello combinatorio adottato da Boltzmann è sostanzialmente binomiale e che la funzione beta è lo strumento analitico per trattare questo tipo di problemi. Boltzmann mostra come trasformare il risultato se le dimensioni dell'intervallo di energia tendono a zero, il che fornisce una distribuzione beta differenziale scalata dall'energia totale:

$$W(k, n)dk = \frac{(n-1)}{n\bar{E}} \left(1 - \frac{k}{n\bar{E}}\right)^{n-2} dk = \frac{B\left(\frac{K}{\bar{E}}, 1, n-1\right)}{n\bar{E}} dk \quad (1.16)$$

dove  $\bar{E}$  è l'energia media. Infine, la distribuzione può essere resa indipendente dal numero di molecole facendo tendere questo numero a infinito. Il risultato è una distribuzione gamma differenziale in  $k$ :

$$W(k)dk = \frac{e^{-k/\bar{E}}}{\bar{E}} dk = \Gamma(k, \bar{E}, 1)dk \quad (1.17)$$

Prescindendo dalle caratteristiche geometriche del sistema, che qui assumono le sembianze di una costante moltiplicativa, questa equazione rappresenta la distribuzione di Maxwell in due dimensioni, vale a dire per particelle che si muovono su una superficie. L'estensione al caso tridimensionale non può essere portata a termine lasciando l'energia come variabile poiché un maggior numero di gradi di libertà diviene necessario.<sup>7</sup> Per questa ragione, anche se in effetti Boltzmann ottiene la distribuzione tridimensionale, la parte finale del suo argomento è ben lontana dall'essere chiara. La formula per il caso tridimensionale è:<sup>8</sup>

$$W(k)dk = 2\sqrt{\frac{3k}{2\pi\bar{E}^2}} e^{-3k/2\bar{E}} dk = \Gamma\left(\frac{3}{2}k, \bar{E}, \frac{3}{2}\right) dk \quad (1.18)$$

Ancora una volta, questa espressione riassume l'essenza della distribuzione di Maxwell.

### 1.1.2 Una nuova varietà di meccanica

Già nel 1868, quindi, Boltzmann aveva a disposizione un argomento probabilistico completo per la derivazione della distribuzione di Maxwell. Nell'ultima parte dell'articolo, in una sezione significativamente dedicata alla 'soluzione generale del problema dell'equilibrio', Boltzmann cercò di conciliare la procedura probabilistica con la cornice meccanica del suo lavoro. Egli studiò il comportamento di un gas di molecole nel tempo assumendo

<sup>7</sup> Infatti, nel suo articolo del 1877 Boltzmann sottolineerà che è opportuno usare la velocità invece che l'energia (Costantini et al. 1996).

<sup>8</sup> Si noti che nell'articolo originale di Boltzmann c'è un errore di stampa e il fattore 2 è sostituito dal fattore 3.

che le molecole possano cambiare stato, ma senza avanzare alcun meccanismo di interazione fra di esse. Da un punto di vista moderno, egli considera il gas come un sistema hamiltoniano ergodico. La traiettoria di fase di un tale sistema tende a riempire l'intero spazio delle fasi a disposizione, cosa che giustifica l'applicazione di tecniche combinatorie: se il sistema, a lungo andare, attraversa ogni celletta dello spazio delle fasi, allora il suo comportamento medio può essere ricavato dall'analisi combinatoria dello spazio medesimo.

Così facendo Boltzmann stava cambiando in modo essenziale i contorni della meccanica. Le tecniche statistiche non erano più solamente un aiuto computazionale da affiancarsi a specifiche ipotesi meccaniche sulle collisioni, ma diventavano parte integrante di una nuova e più generale descrizione fisica del sistema. Si trattava dei primi passi della meccanica statistica. Il demone della statistica entrava a buon diritto nella fisica con la stessa dignità degli strumenti meccanici. Sebbene Boltzmann ritenesse questo passo un cruciale avanzamento, la sua opinione era però ben lungi dall'essere condivisa.

Ma per quale motivo? Cosa c'era di male, in fondo, nell'uso della statistica? L'espressione 'demone' che qui ho usato varie volte in riferimento all'applicazione dei metodi e dei concetti della statistica o della teoria della probabilità richiama, ma in un certo senso inverte, la nozione di 'demone di Maxwell'. Nel suo libro sulla teoria del calore, Maxwell tentò di illustrare l'importanza della statistica per la teoria cinetica del gas con un fortunato esperimento mentale (Maxwell 1871). Immaginiamo che un contenitore contenga un gas in equilibrio termico e che, successivamente, questo gas venga separato in due parti, termodinamicamente uguali, da una partizione. Nella partizione è praticata un'apertura, corredata di sportello, che può essere aperta o chiusa a piacimento. In virtù del moto caotico le molecole di ognuna delle due parti collideranno con la partizione e con lo sportello, supposto chiuso, venendone respinte. Possiamo però anche ipotizzare un essere con un apparato sensoriale estremamente sviluppato che gli consente di vedere le singole molecole e di conoscerne le velocità. Un tale demone sarebbe in grado, aprendo e chiudendo l'apertura nel momento giusto, di selezionare le molecole che attraversano la partizione e, alla lunga, di far passare tutte le più veloci da una parte e tutte le più lente dall'altra. Siccome la temperatura è funzione delle velocità molecolari, dal punto di vista termodinamico ciò comporterebbe che il sistema inizialmente in equilibrio termico si troverebbe in uno stato di non-equilibrio: una metà del contenitore sarebbe più calda dell'altra. Il demone potrebbe

riuscire, spendendo una quantità di lavoro piccola a piacere, a creare differenze di temperatura (e quindi valori più bassi di entropia) che potrebbero poi essere usate per compiere lavoro meccanico: una lampante violazione del secondo principio.

Come ho ricordato nell'introduzione, da un certo punto di vista l'argomento del demone richiama il più pervasivo determinismo microscopico. Dal punto di vista delle sue conseguenze macroscopiche, tuttavia, l'interpretazione può essere totalmente diversa. Infatti se i fenomeni macroscopici della termodinamica, in realtà, sono dovuti al moto meccanico di particelle, allora la validità delle leggi riguardanti i primi è soggetta alle possibilità che si aprono per il secondo. Il demone non viola alcuna legge meccanica, quindi il risultato delle sue azioni potrebbe anche avvenire *per puro caso*: non c'è nulla che impedisca alle molecole più veloci di separarsi completamente da quelle lente, esattamente come non c'è alcuna legge che impedisca di ottenere testa diecimila volte consecutive lanciando una moneta ben bilanciata. In entrambi i casi si tratta solo di fenomeni estremamente improbabili. Ne conseguirebbe che il secondo principio della termodinamica è una legge statistica, la cui validità è soggetta alle usuali condizioni delle legge statistiche: un sistema in equilibrio termico rimane in tale stato solo perché è molto improbabile che vi si discosti, non perché è impossibile.

Questo punto era chiaro a Boltzmann già alla fine degli anni Sessanta. Per questo motivo, in una serie di memorie pubblicate fra il 1871 e il 1872 e dedicate al problema dell'unicità della distribuzione di equilibrio, egli non esitò a servirsi di argomenti statistici e combinatori per giungere ad una generale equazione dell'evoluzione temporale della funzione di distribuzione. Per dimostrare che questa equazione conduce alla distribuzione di equilibrio, Boltzmann propose il cosiddetto teorema- $H$ : è possibile costruire un funzionale della funzione di distribuzione, simboleggiato dalla lettera  $H$ , che tende a diminuire nel tempo fino a quando raggiunge un valore minimo che corrisponde alla distribuzione di Maxwell. L'intera teoria di Boltzmann, e lo stesso teorema- $H$ , sono comunque iscritti entro una serie di assunzioni probabilistiche, ad esempio l'omogeneità e l'isotropia delle molecole nello spazio; inoltre Boltzmann sottolinea che questi risultati valgono solo per tempi molto lunghi, ossia sono risultati medi.

Nel 1877 Boltzmann propose un'ulteriore illustrazione del significato statistico del secondo principio ritornando ad utilizzare gli argomenti combinatori (Boltzmann 1877). Questo lavoro è estremamente importante per comprendere ciò che Planck fece nel 1900, ragion per cui entreremo

nel dettaglio della procedura combinatoria.

### ***1.1.3 Il modello combinatorio del 1877***

#### **1.1.3.1 Il primo modello di urna**

Vi sono tre differenti modelli combinatori nell'articolo del 1877. Boltzmann è molto attento a separare i vari modelli, le formule combinatorie che li descrivono e le rispettive definizioni di probabilità di stato. Planck, dal canto suo, non presterà altrettanta cura a questo aspetto.

Il primo modello è di gran lunga il più famoso. Dopo gli approfonditi studi dell'inizio degli anni Settanta, Boltzmann si era convinto del fatto che per ottenere la distribuzione di Maxwell in tre dimensioni è necessario usare le velocità vettoriali anziché l'energia cinetica. Tuttavia, poiché egli è interessato soprattutto a mostrare come funziona l'argomento combinatorio, utilizza qui nuovamente le energie cinetiche allo scopo di semplificare la notazione. Immaginiamo dunque che, per un sistema di  $n$  molecole, l'energia totale possa essere divisa in elementi  $\epsilon$  di grandezza piccola a piacere, ma fissa.<sup>9</sup> Se, nuovamente, l'energia totale è  $E = p\epsilon$ ,<sup>10</sup> le possibili assegnazioni di energia ad una molecola sono  $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, p\epsilon$ , con  $p$  massima energia permessa.

---

<sup>9</sup> Sulle dimensioni di questi elementi sussistono alcune condizioni generali: essi devono essere abbastanza piccoli affinché la sommatoria su di essi possa essere rimpiazzata da un integrale, ma allo stesso tempo devono essere abbastanza grandi da contenere molte molecole affinché si possa applicare l'approssimazione di Stirling (Darrigol 1988). Boltzmann non è mai esplicito su questi punti, anche se ovviamente gli elementi di energia non possono diventare infinitesimi, pena la divergenza degli integrali. Il punto è che, nel suo modello, la dimensione della celletta non gioca alcun ruolo, quindi Boltzmann può permettersi di lasciarla indeterminata.

<sup>10</sup> Per rendere l'esposizione ancora più semplice assumerò, diversamente da Boltzmann, che  $p\epsilon$  sia anche l'energia totale del sistema. Nell'articolo originale Boltzmann distingue fra il numero di assegnazioni in cui si può dividere l'energia e la massima energia che il sistema può assumere ( $\lambda\epsilon$ ). Questa distinzione, tuttavia, non ha alcun effetto sul modello combinatorio e si rivela essere una complicazione volta a generalizzare l'argomento.



**Figura 1.1** L'autore di queste pagine accanto al monumento funebre di Ludwig Boltzmann al Zentralfriedhof di Vienna. In alto sulla sinistra è ben visibile la celebre equazione di entropia  $S = k \log W$  spesso chiamata 'principio di Boltzmann' che però, come viene spiegato nel terzo capitolo, Boltzmann non scrisse mai.

Immaginiamo ora un'urna grande a piacere che contiene moltissimi biglietti con su scritti i numeri  $0, 1, \dots, p$ . Immaginiamo poi di estrarre un biglietto e di attribuire alla prima molecola il numero di elementi di energia riportati su di esso. Si reintroduce quindi il biglietto nell'urna e si compie una seconda estrazione attribuendo alla seconda molecola il numero di elementi del secondo biglietto e così via fino a quando si sono compiute  $n$  estrazioni e abbiamo assegnato energie a tutte le molecole. Una simile assegnazione di energia a ogni singola molecola è detta da Boltzmann una *compleSSIONE*.<sup>11</sup> Da una compleSSIONE è facile definire una *distribuzione*

<sup>11</sup> Nella letteratura sulla teoria combinatoria una compleSSIONE (o spesso una variazione) è definita come una combinazione più una permutazione ovvero, in altri termini, come tutte le combinazioni che possono essere ottenute da una combinazione data mediante permutazioni (Netto 1901).

valutando quante — e non quali — molecole occupano le varie celle.

Quando si è ottenuta una compressione mediante il modello dell'urna possono accadere due cose. La prima è che la compressione soddisfi la condizione sull'energia totale, ovvero quando sommiamo le energie assegnate a ogni molecola otteniamo proprio  $p\epsilon$ . In questo caso la compressione è un genuino microstato fisico, qualcosa che può effettivamente verificarsi a livello molecolare e come tale va tenuta. Può tuttavia accadere che questa coincidenza non si verifichi perché l'energia finale è maggiore o minore dell'energia totale. Potrebbe ad esempio darsi il caso di estrarre  $n$  volte 0 o  $n$  volte  $p$ . In questo caso la compressione va eliminata e si deve procedere ad una nuova serie di estrazioni. Poniamo di ripetere la sequenza di  $n$  estrazioni un numero altissimo di volte. Alla fine moltissime compressioni saranno state scartate, ma ne avremo anche ottenute molte di accettabili. Con un calcolo non sempre semplice Boltzmann mostra che, se si procede in questo modo, la stragrande maggioranza delle compressioni ammissibili corrispondono alla distribuzione di Maxwell. Se definiamo la probabilità di una distribuzione come il rapporto fra tutte le compressioni che la concretizzano e tutte le compressioni possibili, ne consegue che la distribuzione di Maxwell descrive lo stato più probabile. In questo modo l'equilibrio è profondamente collegato al concetto di probabilità. Più che su questo aspetto, tuttavia, intendo qui soffermarmi sulle caratteristiche del modello combinatorio.

Primo, Boltzmann divide l'energia in elementi, ma in effetti, come si è detto, questi elementi non giocano alcun ruolo, in quanto tali, nel calcolo. L'estrazione infatti non riguarda elementi singoli, ma gruppi di elementi. Quando si attribuisce l'energia  $i\epsilon$  ad una molecola non si attribuisce ad essa  $i$  volte un elemento  $\epsilon$ , ma un gruppo di elementi come un tutto. Dal punto di vista del modello combinatorio sottostante — sebbene non da quello della descrizione formale, come vedremo fra poco — si tratta di una differenza rilevante. In questo caso gli elementi sono interpretati semplicemente come etichette per distinguere le varie assegnazioni di energia. La divisione dell'energia in elementi serve a rendere finite, distinguibili e algebricamente manipolabili le cellette caratterizzate da 0, 1, 2, ... elementi. In altri termini queste assegnazioni sono equivalenti a cellette distinguibili di energia e il primo modello dell'urna, dal punto di vista combinatorio, esprime l'allocazione di molecole distinguibili su celle distinguibili.

Secondo, la definizione usata per descrivere la probabilità delle distribuzioni è quella classica: se ci sono  $P$  compressioni che corrispondono ad una certa distribuzione, allora la probabilità di quella distribuzione è



$P/J$  dove  $J$  è il numero totale delle complessioni possibili. Le complessioni compatibili con una distribuzione possono evidentemente essere ottenute da un'unica complessione permutando le molecole fra diverse cellette in tutti i modi possibili. Scambiare due molecole di celletta diversa, infatti, non cambia il numero delle molecole in ogni celletta.<sup>12</sup> Ne consegue che  $P$  è il numero totale di permutazioni, mentre il fattore di normalizzazione  $J$  è il numero totale di complessioni accettabili — ossia data la condizione sull'energia totale — ed era già stato calcolato nel 1868. La probabilità di una distribuzione  $\Delta$  è quindi:

$$W(\Delta) = \frac{n!}{\prod n_i!} \left[ \binom{n+p-1}{p} \right]^{-1} \quad (1.19)$$

A questo punto è lecito chiedersi quale sia la relazione fra questo modello e il precedente modello del 1868. Sfortunatamente, le similarità e le differenze sono mascherate dall'infelice scelta di esempi che Boltzmann propone. Cerchiamo quindi di porre l'analisi su un piano più generale. Nel modello del 1868 Boltzmann conta le possibilità di ripartire  $n$  oggetti su  $a$  assegnazioni avendo  $p$  come la massima energia misurata in unità di misura 'elementi'. Anche in quel caso il modello riguarda la ripartizione di oggetti distinguibili su cellette distinguibili: lo scambio di due molecole genera un nuovo microstato fisico. C'è però una differenza nella definizione delle assegnazioni. Nel 1868 la  $i$ -esima assegnazione è la celletta di energia  $[(i-1)\epsilon, i\epsilon]$ . In queste condizioni Boltzmann dimostra, con un argomento costruttivo, che il numero totale dei modi di ripartizione di  $n$  molecole su  $a$  assegnazioni date le condizioni:

$$\sum n_i = n, \quad \sum i n_i = p \quad (1.20)$$

è dato da:

$$\binom{n+a-2}{a-1} = \binom{n+p-2}{p-1} \quad (1.21)$$

Si passa dalla sinistra alla destra dell'uguale considerando che nel modello 1868  $a = p$ , il numero di celle assegnabili è uguale al massimo numero di elementi. Questo risultato è piuttosto generale, ma deve poi es-

---

<sup>12</sup> Si noti, tuttavia, che dal computo di tutte le permutazioni teoricamente possibili devono essere tolte le permutazioni fra molecole che appartengono alla stessa celletta, che non hanno significato fisico.

sere adattato al modello e nel 1877 il modello cambia leggermente. Infatti Boltzmann calcola le assegnazioni non in termini di estremi delle cellette, ma in termini di numero di elementi assegnati ad ogni molecola. Questo significa che, mentre nel 1868 gli eventi ‘energia 0’ e ‘energia 1’ facevano parte della stessa celletta  $[0, 1]$ , ora diventano eventi indipendenti e quindi  $a = p + 1$ . Tutte le altre caratteristiche del modello rimangono immutate in quanto l’energia 0 ha anche molteplicità 0, quindi non cambia la condizione sull’energia totale. Cambia invece l’espressione per il numero totale di complessioni che diviene:

$$\binom{n+a-2}{a-1} = \binom{n+p-1}{p} \quad (1.22)$$

In effetti Boltzmann scrive il lato destro di questa espressione come fattore di normalizzazione della sua definizione di probabilità (Boltzmann 1909, II, 181) senza fornire alcuna derivazione esplicita di esso. Se consideriamo le similarità con il modello del 1868, ciò non sorprende affatto: il nuovo fattore di normalizzazione non è altro che un esempio specifico di una regola già derivata in modo generale. Queste precisazioni, che possono risultare tediose qui, si riveleranno preziose in seguito per capire i segreti della procedura combinatoria di Planck.

Subito dopo Boltzmann propone anche un secondo modello di urna che è consistente con la definizione di probabilità classica data sopra (Boltzmann 1909, II, 172). In esso la condizione sull’energia totale è soddisfatta in un altro modo. Poniamo di estrarre dall’urna un biglietto: ciò fatto, eliminiamo dall’urna tutti i biglietti che, se estratti, comporterebbero un’immediata violazione della condizione. Per fare un esempio estremo, se estraiamo  $p$ , dobbiamo togliere tutti i biglietti tranne quelli con 0. In questo modo la sequenza di  $n$  estrazioni soddisferà necessariamente la condizione sull’energia, tuttavia questo modello è scorretto dal punto di vista combinatorio. Infatti è facile verificare che non soddisfa il fondamentale requisito di scambiabilità: due complessioni ugualmente valide potrebbero non avere la stessa probabilità (Costantini et al. 1996).

### 1.1.3.2 Il terzo modello di urna

Per la nostra storia, tuttavia, è molto più interessante il terzo modello di urna che Boltzmann propone alla fine dell’articolo dopo molte pagine di

complicati calcoli (Boltzmann 1909, II, 211-214). Anche per questa sua collocazione, si può dire, precaria, esso è spesso sfuggito ai commentatori. Eppure la sua importanza per comprendere appieno la teoria di Planck è assolutamente centrale. Il modello funziona come segue. Boltzmann immagina un'urna contenente non già biglietti rappresentanti assegnazioni di energia, ma le singole molecole e suppone di compiere  $p$  estrazioni. Dopo ogni estrazione la molecola, che è identificata da un numero, viene nuovamente reintrodotta nell'urna. Dopo le  $p$  estrazioni una complessione è costruita in questo modo: ad ogni molecola è assegnato un numero di elementi di energia pari al numero di volte che è stata estratta. Si noti che, in questo modo, la condizione sull'energia totale è soddisfatta automaticamente, senza bisogno di un'ulteriore selezione delle complessioni. Infatti il numero di estrazioni è uguale agli elementi di energia, quindi di fatto si distribuisce tutta e sola l'energia a disposizione.

Il punto importante, tuttavia, è un altro. Il numero totale di complessioni in questo specifico caso è noto nella letteratura combinatoria come il numero di combinazioni di  $n$  elementi della  $p$ -esima classe ed è dato, nuovamente, dall'equazione (1.22) (Netto 1901, 20-21). Il fattore di normalizzazione nei due modelli combinatori, seppur diversi, è dato dalla stessa identica formula. Nel suo articolo, tuttavia, Boltzmann cambia la definizione di probabilità, così che la formula (1.22) non rappresenta più il fattore di normalizzazione. Boltzmann assume che si esegua un numero  $J$  molto grande di estrazioni così che la probabilità può essere definita in due modi: si può calcolare la frequenza del generico numero di occupazione nel campione di  $J$  estrazioni,<sup>13</sup> oppure si possono formare le varie distribuzioni dal campione e calcolare la loro frequenza relativa. Poiché il nuovo modello soddisfa automaticamente la condizione sull'energia totale, entrambe le definizioni, che si basano sulla frequenza relativa, sono possibili. Tuttavia Boltzmann prova che esse conducono ad una distribuzione di massimo equilibrio che non è la distribuzione di Maxwell.

Resta, in ogni caso, l'equivalenza fra i due modelli combinatori. Infatti il problema relativo all'ottenimento della distribuzione di Maxwell riguarda solo la definizione di probabilità. Il modello di urna con l'estrazione delle molecole è un modello combinatorio perfettamente ammissibile il cui numero totale di possibili complessioni è, come detto, dato dalla formula (1.22) esattamente come il primo modello.

---

<sup>13</sup> In altri termini, quante volte nel campione avviene che l'energia  $i\epsilon$  sia posseduta da  $n_i$  molecole.

I due argomenti usati da Boltzmann nel 1868 e nel 1877 differiscono quanto a struttura. Il primo si basa sul calcolo della probabilità marginale e usa solo la definizione classica di probabilità. Per questa ragione è stato chiamato un argomento *puramente probabilistico* (Costantini and Garibaldi 1997). Di contro, il secondo mischia definizione classica e frequentista oltre a far uso della massimizzazione della probabilità. In più, ci troviamo di fronte a modelli combinatori diversi. Nel 1868 Boltzmann distribuì molecole distinguibili in cellette di energia anch'esse distinguibili, ma definite in modo che se l'energia totale del sistema è  $p\epsilon$ , ci sono  $p$  diverse cellette. Dal punto di vista formale, il grande risultato del 1868 è il calcolo del numero totale di complessioni data la conservazione dell'energia, ossia la formula (1.11). Questo risultato è ben lontano dall'essere banale, è anzi notevolmente avanti ai suoi tempi. La soluzione generale di questo problema non venne trovata fino al 1922 da C. G. Darwin and R. H. Fowler i quali usarono avanzate tecniche analitiche e non erano consapevoli dell'articolo di Boltzmann (Darwin and Fowler 1922b,a).

Nel 1877 ci sono invece tre diversi modelli, dei quali solo il primo e il terzo sono combinatorialmente validi. Il primo è chiaramente simile al modello del 1868 con l'unica differenza nella definizione delle cellette. Tuttavia, questa piccola differenza dovrà giocare un ruolo sorprendentemente importante nel 1900. Non ci sono dubbi che il primo modello di urna è il più famoso e citato. Ma, come spesso accade con Boltzmann, è facile accontentarsi della prima soluzione e considerare la seconda come un inutile doppione. Invece, è il secondo modello ad essere per noi più importante, perché sarà esso a cambiare la prospettiva su Planck finora offerta dalla storiografia. Cosa c'è di speciale in questo modello? In esso le molecole sono estratte e identificate da un numero, quindi sono distinguibili. Tuttavia gli elementi di energia che ad esse sono attribuiti, non sono più semplici etichette che viaggiano 'in gruppo'. Ad ogni molecola viene attribuito un elemento ogni volta che viene estratta. Ogni elemento vale ogni altro, quindi gli elementi sono indistinguibili, non hanno una identità. Non si possono calcolare permutazioni di elementi, ossia di ordini di estrazioni. Ma, e questo è il punto, entrambi i modelli sono descritti dalla stessa formula (1.22) del numero totale di complessioni. Quanto questa ambiguità fu rilevante nella storia della fisica lo scopriremo nel terzo capitolo.

### 1.1.3.3 Il pericolo del demone

Torniamo ora alle implicazioni di questo uso delle tecniche statistiche. Nella parte finale del secolo XIX il dibattito sui fondamenti della teoria cinetica dei gas si polarizzò sempre più fra Boltzmann e gli oppositori di una concezione probabilistica del secondo principio. Per alcuni era semplicemente impensabile che la legge dell'aumento dell'entropia potesse presentare eccezioni, che un gas potesse spontaneamente rimanere confinato in una porzione di volume anzichè espandersi in tutto lo spazio a disposizione, oppure che, mettendo a contatto due corpi di diversa temperatura, il corpo caldo diventasse ancora più caldo e quello freddo ancora più freddo anzichè viceversa. Dall'altra parte Boltzmann ribadiva che si trattava di eventualità puramente teoriche la cui improbabilità stava ben al di sotto del limite delle cose praticamente impossibili.

Ma, in effetti, il problema era più filosofico che pratico. Nulla era cambiato nella termodinamica necessaria a costruire le macchine termiche o a interpretare le reazioni chimiche, ma molto era cambiato nella concezione della fisica. Per la prima volta una teoria di sistemi puramente meccanici come le molecole di gas dipendeva in modo essenziale da assunzioni statistiche. La caratteristica principale di un sistema meccanico è che conoscendo la descrizione completa del suo stato ad un certo istante e le equazioni di moto, è possibile calcolare il suo stato in qualunque istante precedente o successivo. Questo perché si tratta di un sistema *deterministico*. Ma quando il sistema è troppo complesso per conoscerne le condizioni iniziali o per risolverne le equazioni di moto, dobbiamo far ricorso ad assunzioni probabilistiche. E il risultato è che il sistema ha solo una probabilità di assumere un certo stato nel futuro o nel passato. Il programma cinetico, mettendo la meccanica a fondamento della termodinamica, rischiava di consegnare al demone della statistica e dell'indeterminismo la teoria fisica di maggior successo dell'Ottocento. Ci fu soprattutto un uomo che si ribellò contro questa eventualità: il professore tedesco Max Planck.

## 1.2 Il professore

Max Karl Ernst Ludwig Planck<sup>14</sup> nacque a Kiel, nello Holstein, il 23 aprile 1858. Alla sua famiglia appartenevano molti pastori e professori di teologia, mentre il padre era uno stimato professore di legge all'università di Kiel. Proprio per seguire la carriera del padre, nel 1867 la famiglia si spostò a Monaco dove il giovane Max frequentò il ginnasio e i primi anni di università. Nel 1877, attratto dalla fama di Hermann von Helmholtz e Gustav Kirchhoff, frequentò un anno all'università di Berlino. Più tardi ricordò di essere rimasto deluso dalle qualità pedagogiche dei due luminari. Il primo giungeva chiaramente impreparato alle lezioni e commetteva una varietà di errori di calcolo, mentre il secondo, al contrario, proponeva lezioni confezionate nei minimi dettagli e perciò poco entusiasmanti (Heilbron 1986).

In quegli anni, inoltre, Planck affrontò i lavori di Rudolf Clausius rimanendone affascinato. Già al tempo dei suoi studi di Monaco, Philipp von Jolly gli aveva dischiuso i segreti del principio di conservazione dell'energia. Ora Planck si immerse nel concetto di entropia che rielaborò in modo assolutamente originale. Fin da subito decise che la teoria del calore sarebbe stato il tema della sua dissertazione di dottorato che completò nel 1878. Il lavoro, dedicato ad un'analisi generale del secondo principio della termodinamica fu accolto con freddezza dalla commissione. Planck fu sempre l'allievo prediletto dei suoi professori, ma il suo elaborato dottorale si discostava troppo nettamente dal modo canonico di fare fisica — anche fisica teorica — muovendosi al confine fra scienza e filosofia. La tesi che Planck intendeva sostenere era che l'essenza del secondo principio stava proprio nell'irreversibilità. Clausius l'aveva introdotto ed adoperato per processi reversibili, ma in realtà i processi che avvengono in natura non sono di questo tipo. L'enunciato secondo cui l'entropia di un sistema chiuso tende ad un massimo è il vero messaggio del secondo principio, un messaggio comparabile al principio di conservazione. E il concetto di entropia, come quello di energia, ci fornisce un'informazione fondamentale sulla natura: esso misura il grado di preferenza che lo stato di equilibrio ha rispetto agli altri stati possibili.

---

<sup>14</sup> Un documento scoperto recentemente riporta la dicitura 'Marx' Planck. Si potrebbe trattare di un errore oppure, più probabilmente, di una forma desueta per traslitterare il nome latino 'Marcus'.

Per Planck, dunque, il concetto di entropia era uno dei pilastri essenziali della fisica e il secondo principio non era soggetto ad alcuna eccezione, nè pratica, nè teorica. La validità assoluta del secondo principio e la centralità dell'entropia — un concetto che per molti era troppo astratto per essere utile — rappresentarono i temi del lavoro di Planck dopo il conseguimento del dottorato. Grazie all'interessamento del padre, Planck divenne professore di fisica teorica all'università di Kiel e, nel 1892, si spostò a Berlino dove sarebbe rimasto per il resto della sua carriera accademica. Durante questi anni Planck applicò la sua personale visione della termodinamica ai più avanzati problemi della fisica e della nascente chimica fisica. Non mancò anche di polemizzare contro l'approccio cinetico alla termodinamica. Benchè Planck non fosse per principio un anti-atomista come Wilhelm Ostwald o Ernst Mach, egli riteneva che nella teoria cinetica lo sforzo intellettuale e le complicazioni formali fossero sproporzionate rispetto ai risultati raggiunti e raggiungibili (Badino 2000).

Inoltre nella teoria cinetica le ipotesi riguardanti il microstato del sistema avevano troppo spazio e troppa rilevanza sulle conclusioni macroscopiche. Secondo Planck le assunzioni microscopiche erano permesse nella misura in cui esse erano in accordo con la nostra esperienza fisica: è il macrolivello, in ultima analisi, che comanda il gioco. Al contrario, la teoria cinetica, soprattutto nella versione di Maxwell e Boltzmann, aveva cercato di trarre conclusioni dall'analisi dettagliata dei meccanismi microscopici coadiuvata dall'uso massiccio di argomentazioni statistiche. Non c'era da sorprendersi che questo approccio avesse portato a situazioni paradossali come il demone di Maxwell o il significato statistico del secondo principio. Per Planck la statistica era soprattutto un insieme di regole e procedure da usare con grande attenzione perché, coinvolgendo oggetti che erano fuori dal nostro controllo sperimentale, poteva facilmente dare luogo a teorie che non avevano nulla di concreto. Il punto di partenza doveva sempre rimanere il valore assoluto dell'irreversibilità e del secondo principio della termodinamica. Alla fine degli anni Novanta dell'Ottocento, il professor Planck cercò di ribadire questo punto con un originale programma di ricerca che esamineremo approfonditamente nel prossimo capitolo.





## Capitolo 2

# Il demone intrappolato: La teoria della radiazione (1895-1900)

Dallo storico della fisica la teoria pre-quantistica della radiazione di Planck è spesso stata considerata una specie di male necessario. È necessaria perché prepara i problemi che porteranno nel 1900 all'introduzione dell'ipotesi quantistica. È comunque un male perché v'è l'idea che questa stessa ipotesi la renda in gran parte obsoleta o comunque riconducibile ad alcuni risultati ininfluenti sullo sviluppo successivo della teoria quantistica. Gli unici autori che hanno tentato una ricostruzione sistematica della teoria di Planck sono stati Hans Kangro, che si è concentrato soprattutto sugli aspetti sperimentali, e Thomas Kuhn. Il loro lavoro è ancora oggi un valido punto di partenza, ma non per questo immune da revisione critica.

In effetti, visto da vicino questo lungo e apparentemente tedioso esercizio di elettromagnetismo, si rivela ricco di importanti risvolti concettuali, di inaspettati colpi di scena, di drammatici ripensamenti e, cosa più importante, di ingredienti essenziali per comprendere la svolta del 1900. Azzarderei di più: la teoria della radiazione contiene l'essenza del particolare atteggiamento che Planck terrà nei confronti degli argomenti statistici in fisica fino all'emergere della meccanica quantistica alla metà degli anni Venti. È proprio per questa ragione che, nel presente capitolo, ci addentreremo nei cunicoli più impervi della teoria della radiazione cercando di mettere in rilievo ciò che alla storiografia precedente è in gran parte sfuggito.

Nella prima parte del capitolo si riassumono le motivazioni che spinsero Planck verso il problema del corpo nero. In effetti la questione della radiazione termica era per lui solo un contesto ideale in cui collo-

care un programma ben più ampio: la dimostrazione che l'irreversibilità macroscopica dei processi fisici non è incompatibile con la reversibilità microscopica senza perciò dover ricorrere ad argomenti di tipo statistico. Boltzmann e i suoi seguaci avevano preso troppo sul serio le loro ipotesi sulle strutture microscopiche, si erano fatti trascinare a modificare la concezione dell'irreversibilità macroscopica sulla base delle leggi statistiche che servono a organizzare il comportamento di sistemi composti da miliardi di particelle. Il triste risultato era che il demone della statistica aveva contaminato la fisica.

Planck, al contrario, pensava che l'assoluta irreversibilità macroscopica doveste essere il punto di partenza e che le assunzioni sulle strutture microscopiche fossero lecite, ma non doveste assumere il ruolo di guida. Del reame microscopico non sappiamo e non sapremo mai nulla: è quindi futile cercare di trarre fondamentali conseguenze da speculazioni sull'inesperibile. Il problema della radiazione termica in una cavità si presentava come un caso ideale per questo programma. Come viene spiegato nel seguito, vi erano molte leggi termodinamiche e molti risultati sperimentali che suggerivano che ciò che accade in una cavità nera è indipendente dai processi microscopici in atto.

Planck sviluppò questa idea lungo cinque comunicazioni molto diverse fra loro che per comodità riunirò sotto la denominazione collettiva di *Pentalogia*. Molti aspetti, anche importanti, del programma di Planck cambiarono considerevolmente durante il suo sviluppo. È ragionevole dividere la Pentalogia in due parti, la prima comprendente le tre comunicazioni iniziali, la seconda invece le due conclusive. In mezzo, la decisiva critica di Boltzmann.

Tra le varie tesi sostenute in questo capitolo, vorrei soprattutto sottolinearne due che costituiscono una novità rispetto alla storiografia tradizionale. La prima tesi è che la teoria di Planck non fu costruita con l'obiettivo principale di ottenere la legge di Wien. Nonostante questa legge giochi un ruolo estremamente importante nella seconda parte della Pentalogia, il meccanismo microscopico escogitato di Planck deve condurre ad un altro tipo di processo irreversibile: non già la redistribuzione dell'energia sulle frequenze, ma piuttosto la uniformizzazione del campo nello spazio. La legge di Wien diverrà importante in seguito, con l'introduzione del concetto di entropia che segue le critiche di Boltzmann.

La seconda tesi è che l'ipotesi della radiazione naturale non è un semplice calco dell'analoga ipotesi del caos molecolare della teoria cinetica. Anzi, a guardarle da vicino le due assunzioni differiscono in alcuni pun-

ti fondamentali. È però vero che la prima è imparentata alla seconda in un modo molto sottile e indiretto che è il frutto della particolare concezione planckiana della statistica in fisica. Dopo le critiche di Boltzmann, Planck costruirà con grande attenzione lo spazio concettuale che il microcosmo deve occupare nel suo programma e l'ipotesi della radiazione naturale è un passaggio cruciale di tale processo di costruzione.

## 2.1 Introduzione: Il problema della radiazione termica

Che gli oggetti, una volta riscaldati, comincino ad emettere una certa luce è esperienza comune e consolidata. Essa diventò tuttavia argomento di ricerca scientifica quando ci si chiese perché sostanze diverse emettono luce diversa e quale relazione esista fra questa luce e le loro proprietà fisico-chimiche. L'utilità di questa ricerca è abbastanza ovvia: se sappiamo che la luce ad una certa frequenza (o lunghezza d'onda) è caratteristica, ad esempio, del sodio ad una certa temperatura, possiamo capire qualcosa della costituzione di oggetti che non sono manipolabili direttamente, ad esempio le stelle.

In effetti lo studio spettroscopico delle stelle fu la prima fonte di osservazioni e il primo campo di applicazione dello studio della radiazione termica, ossia, banalizzando un poco, di quella parte della radiazione elettromagnetica (infrarosso) portatrice di calore (Kangro 1970). Il problema della radiazione termica si rivelò gradualmente come uno dei grandi enigmi della fisica classica. Per sua natura esso faceva interagire aree della conoscenza molto diverse tra loro come la termodinamica e la teoria elettromagnetica. Questa sovrapposizione e interazione di campi diversi fece progressivamente emergere le limitazioni, i presupposti e le tensioni della fisica classica fino a renderne possibile il superamento. Il contributo di Planck costituì il coronamento di un lungo processo che comportò lo sviluppo di due fondamentali ingredienti.

In primo luogo la costituzione di un adeguato spazio concettuale per la radiazione termica nella forma di entità idealizzate che ne costituissero l'oggetto. Questo ingrediente fu sviluppato da Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) attorno alla metà dell'Ottocento. In una serie di importanti studi in cui utilizzò soprattutto metodi termodinamici, Kirchhoff stabilì le proprietà caratterizzanti della radiazione termica (Kirchhoff 1859, 1860). Queste ultime erano soprattutto il potere emissivo  $e_\lambda(T)$  di un corpo ad

una certa lunghezza d'onda e temperatura (la quantità di energia a quella lunghezza d'onda emessa per unità di tempo e superficie in una certa direzione) e il potere assorbente  $a_\lambda(T)$  (la frazione di energia a quella lunghezza d'onda assorbita dal corpo sempre per unità di tempo e superficie e lungo una certa direzione). Kirchhoff mostrò che la termodinamica generale imponeva una rimarchevole conclusione: il rapporto fra le due grandezze è una funzione che dipende solo dalla lunghezza d'onda e dalla temperatura, ma non dipende dalle proprietà specifiche del corpo (forma, sostanza, costituzione):

$$\frac{e_\lambda(T)}{a_\lambda(T)} = f(\lambda, T) \quad (2.1)$$

La funzione  $f(\lambda, T)$  deve contenere, oltre alla lunghezza d'onda e alla temperatura, solo costanti universali e rappresenta la quantità di energia assegnata ad ogni lunghezza d'onda data la temperatura. Se un corpo è in grado di assorbire tutta l'energia che lo colpisce, allora  $a_\lambda(T) = 1$  e la funzione di cui sopra coincide con il potere emissivo del corpo. Un tale sistema è detto 'corpo nero' ed è il caso ideale più semplice e generale in cui si può studiare il problema della radiazione termica. Come detto, tuttavia, il corpo nero è un sistema ideale, che in natura può essere solo approssimato. Kirchhoff, tuttavia, trovò un modo molto ingegnoso di approssimarlo. Egli dimostrò che se consideriamo una cavità di forma arbitraria nella quale la radiazione termica si trova in equilibrio, allora la radiazione emessa dalla cavità è identica alla radiazione emessa da un corpo nero alla medesima temperatura. Il teorema della cavità di Kirchhoff rese possibile costruire modelli approssimati del corpo nero. Assumiamo una cavità con pareti quasi perfettamente riflettenti in cui entra la radiazione; per effetto della riflessione la radiazione raggiungerà progressivamente lo stato di equilibrio termico e, a quel punto, praticando un piccolo foro nella cavità sarà possibile ottenere la radiazione nera alla temperatura di equilibrio (Kangro 1970, Darrigol 1992).

Il secondo ingrediente fu invece l'analisi teorica approfondita del problema mediante la combinazione di argomenti termodinamici ed elettromagnetici. Questa analisi portò alla definizione di alcune condizioni generali sulla funzione  $f(\lambda, T)$ . Nel 1884 Boltzmann mostrò che l'integrale di questa funzione ha una forma molto semplice (Boltzmann 1884). Nel tentativo di dare giustificazione teorica ad una legge sperimentale scoperta dal suo maestro Josef Stefan nel 1879 (Stefan 1879), Boltzmann ottiene:

$$\int f(\lambda, T) d\lambda = E = \sigma T^4 \quad (2.2)$$

L'energia totale contenuta nella cavità è dunque dipendente dalla quarta potenza della temperatura attraverso una costante universale detta costante di Stefan-Boltzmann. Altrettanto importante fu il risultato di Wilhelm Wien (1864-1928) nel 1893 (Wien 1893b): la cosiddetta 'legge di spostamento' che stabiliva che la lunghezza d'onda che possedeva l'energia massima nella distribuzione cambiava in proporzione alla temperatura così che, in effetti, la curva di distribuzione dell'energia mantiene la stessa forma ad ogni temperatura.<sup>1</sup> Questa legge fondamentale, ottenuta con argomenti termodinamici del tutto indipendenti da modelli microscopici, aveva come conseguenza che la distribuzione dipende solo dal prodotto di lunghezza d'onda e temperatura, anzichè dalle due indipendentemente  $f(\lambda, T) = F(\lambda T)$ .<sup>2</sup>

La legge di Stefan-Boltzmann e la legge di spostamento rappresentavano tuttavia il massimo ottenibile con metodi generali che non avanzassero ipotesi sulla costituzione microscopica del sistema. Erano in ogni caso incapaci di condurre alla forma esplicita della funzione di distribuzione. Dopo la dimostrazione dell'esistenza di onde elettromagnetiche a bassa lunghezza d'onda da parte di Hertz (D'Agostino 1975), si moltiplicarono le indagini sperimentali e teoriche per comprendere la relazione fra radiazione termica e onde hertziane (Bjerknes 1893, Garbasso and Aschkinass 1894, Wien 1893a). Queste indagini avevano lo scopo di stabilire la parentela fra i fenomeni legati alla radiazione termica e quelli connessi con altre forme di interazione fra radiazione e materia come la dispersione e la fluorescenza (Rubens 1894). Infatti, l'applicazione di almeno una parte del formalismo usato per interpretare la dispersione sembrava essere l'unica concreta possibilità di derivare una legge di distribuzione. Questa fu la strategia seguita da Wien nel 1896. Generalizzando alcune assunzioni introdotte anni prima dal fisico russo W. A. Michelson (Michelson 1887), Wien pervenne alla seguente espressione (Wien 1896):

---

<sup>1</sup> Il fenomeno dello spostamento del massimo dell'energia con la temperatura era già noto sperimentalmente da diversi anni (Crova 1880, Langley 1886a,b) e nel 1888 Weber ne aveva fatto uno dei risultati essenziali della sua legge di distribuzione (Weber 1888). Wien fu il primo a dare un fondamento teorico generale del fenomeno.

<sup>2</sup> In termini di frequenza, la legge di spostamento imponeva che la legge di distribuzione avesse la forma  $\frac{\nu^3}{c^3} F(\nu/T)$  (Reiche 1922).

$$F(\lambda T) = \frac{C}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad (2.3)$$

dove  $C$  e  $c$  sono due costanti universali. Nell'ultima propaggine nel secolo, il problema della radiazione termica si presentava quindi come una costellazione di risultati, tecniche sperimentali, procedure formali, concetti e modelli di aree diverse della conoscenza — in particolare termodinamica ed elettromagnetismo — senza che tuttavia ci fosse una singola questione trainante o un quadro complessivo di riferimento. Le leggi generali di Stefan-Boltzmann e di spostamento definivano le condizioni del problema, la legge di Wien dava una buona interpretazione dei dati sperimentali disponibili, ma cosa la radiazione termica ci dicesse di profondo sul mondo fisico non era ancora stato chiarito. In questo contesto ancora fluido e indefinito, Planck aggiunse una domanda forte e decisiva.

## 2.2 I fondamenti del programma di Planck: La prima parte della Pentalogia

Nel precedente capitolo abbiamo visto che, in seguito alle sue ricerche in teoria dei gas, negli anni Settanta dell'Ottocento Boltzmann giunse ad una concezione statistica della seconda legge della termodinamica. Secondo questa concezione, il raggiungimento dell'equilibrio termico da parte di un sistema non è un evento che avviene necessariamente, ma 'solo' — si fa per dire — con una probabilità estremamente alta. Questo risultato aveva conseguenze concettuali enormi in quanto sembrava implicare che il determinismo macroscopico dei fenomeni fisici fosse una mera apparenza sostenuta da una natura sottostante intrinsecamente probabilistica. D'altra parte, un lungo dibattito sul problema aveva lasciato l'impressione che l'uso di concetti probabilistici fosse l'unico modo per trarre comportamenti unidirezionali da processi intrinsecamente meccanici — e quindi reversibili.

Tuttavia, a ben guardare la natura dell'irreversibilità era un problema al confine fra fisica e filosofia. Dal punto di vista pratico non vi era alcuna differenza fra la probabilità mostruosamente alta prevista da Boltzmann per lo stato di equilibrio e la necessità di cui parlava la termodinamica. La teoria cinetica, con l'aiuto di opportune assunzioni di stampo

statistico, permetteva di derivare una gran quantità di leggi empiriche della termodinamica, ragion per cui molti continuarono ad utilizzarla per effettuare previsioni senza preoccuparsi eccessivamente delle sue implicazioni riguardo alla natura dei fenomeni. In ultima analisi si trattava di un vero problema solo per chi aveva ben consolidate opinioni riguardo allo status della seconda legge e ai fondamenti della fisica. Planck era uno di questi. La sua dissertazione di dottorato, scritta nel 1879, era stata dedicata — per la sorpresa e in parte lo sconforto dei suoi stessi maestri — esattamente al chiarimento della seconda legge (Planck 1879, 1958, I, 1-61). In questo lavoro Planck aveva sostenuto che l'essenza stessa del secondo principio consiste nell'irreversibilità, assoluta e senza eccezioni, dei processi naturali, sintetizzata nell'affermazione che l'entropia aumenta costantemente fino al raggiungimento di un valore massimo.

La concezione assoluta di Planck era peculiare e non affatto comune: soprattutto essa era in diretto contrasto con i risultati della teoria cinetica. Planck ne era consapevole. Negli anni Ottanta e nei primi anni Novanta egli lavorò a lungo sui problemi della nascente chimica fisica, in particolare sulla termochimica e sulla teoria delle soluzioni diluite. In questi lavori egli cercò una sintesi fra i metodi della termodinamica generale e la teoria ionica della dissociazione elettrolitica su cui molti esponenti di spicco della nuova chimica fisica, come Svante Arrhenius, Walther Nernst e Johannes van't Hoff, stavano lavorando. In linea di principio, quindi, Planck non era contrario all'ipotesi atomistica come ipotesi di lavoro. Era tuttavia contrario alla teoria cinetica ed alle sue conseguenze più radicali. Il succo della sua opinione è ben espresso in un suo intervento alla 64esima riunione della Società degli Scienziati e Medici Tedeschi tenutasi a Halle il 24 settembre 1891. In quella circostanza Planck affermò chiaramente che la quantità di ingegno e di abilità matematica necessaria ad estrarre dalla teoria cinetica dei risultati empirici era completamente sproporzionata ai risultati stessi. La teoria cinetica aveva una pericolosa tendenza a rendere le cose molto più complesse, cervellotiche e paradossali di quanto non fosse necessario (Planck 1891, 1958, I, 372-381).

Secondo Planck il problema stava nel ruolo eccessivo ricavato per gli atomi e nel meccanismo di interazione discontinuo basato sulle collisioni. Un approccio fondato sul nuovo concetto di campo e un meccanismo che facesse uso dell'interazione continua fra il campo e le sue singolarità, poteva forse condurre ad una più appropriata comprensione del secondo principio. Si doveva abbandonare la dipendenza troppo marcata dalla struttura dettagliata delle strutture microscopiche, usare quelle nella

misura più parsimoniosa possibile e cercare di ottenere risultati che fossero del tutto indipendenti da tale struttura dettagliata: la concezione statistica del secondo principio derivava proprio dal far dipendere fenomeni che avvengono a livello macroscopico dalle proprietà sconosciute e inaccessibili del livello microscopico. Si trattava di un progetto di ricerca senza dubbio nuovo, di una domanda che nessuno aveva ancora sollevato. E il problema della radiazione termica era l'arena perfetta per questo progetto.

Come si è visto, le proprietà della radiazione nera (uniformità, isotropia, equilibrio) erano legate a fenomeni termodinamici quindi erano indipendenti dai microprocessi presenti: le caratteristiche dell'equilibrio termodinamico non dipendevano dal modo in cui questo equilibrio è stato raggiunto. Pertanto la radiazione nera costituisce un ambito di ricerca ideale per il programma di Planck: si ha notevole flessibilità nell'introdurre strutture microscopiche che, a livello macroscopico, non devono dare alcun contributo. Allo stesso tempo si tratta di un problema posto entro il contesto della teoria elettromagnetica, la quale poggia sul concetto di campo e su equazioni di moto reversibili.

Questa è dunque la domanda forte che Planck introduce nel problema della radiazione nera: cosa ci insegna, il fenomeno naturale della radiazione termica, sull'andamento dei processi termodinamici? Il presupposto di questa domanda è che ciò che possiamo imparare non dipende essenzialmente dai microprocessi; il demone della statistica può essere rinchiuso in una cella fatta su misura per lui nella quale può essere addomesticato e reso inoffensivo. Tuttavia, prima di attaccare direttamente questa questione, Planck dovette affinare gli strumenti teorici necessari per trattare adeguatamente il microlivello.

## ***2.2.1 Un nuovo strumento teorico: l'oscillatore hertziano***

### **2.2.1.1 L'oscillatore di Hertz...**

La teoria elettromagnetica della radiazione termica sviluppata da Planck negli ultimi anni dell'Ottocento fa ampio uso dell'oscillatore lineare hertziano, un'entità teorica ancora non totalmente chiara a quel tempo, che nelle mani di Planck si trasforma progressivamente in un efficace strumento per indagare la struttura della radiazione elettromagnetica. La storia dell'oscillatore comincia nel 1889 quando Heinrich Hertz fornisce una



trattazione generale del campo elettromagnetico, sia vicino che lontano, generato da una corrente oscillante (Hertz 1889, Buchwald 1998). L'analisi sviluppata da Hertz è piuttosto semplice. Egli parte dalle due equazioni di Maxwell:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{E} \quad -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{B} \quad (2.4)$$

Dopo aver fissato un apposito sistema di coordinate cartesiane, Hertz cerca le soluzioni delle equazioni quando la forza elettrica è simmetricamente distribuita attorno all'asse  $z$ , vale a dire, quando il campo elettrico che agisce su un punto dipende solamente dalla sua distanza  $d$  dall'asse e non dalla direzione. Per risolvere questo problema si può ricorrere allo stratagemma di introdurre un singolo potenziale elettromagnetico dipendente dal tempo  $F = F(d, z, t)$  che soddisfa l'equazione d'onda:<sup>3</sup>

$$\frac{1}{c^2} \frac{d^2 F}{dt^2} = \Delta F \quad (2.5)$$

Questa condizione è di fatto esplicitata da Hertz nel suo articolo, mentre un'altra importante condizione, vale a dire che la quantità  $\nabla \cdot \mathbf{Z}$  sia una costante di integrazione per la forza elettrica, è lasciata implicita. Date queste condizioni le componenti del campo elettrico e magnetico possono essere scritte nel modo seguente (Hertz 1889, Wien 1909):

$$\mathbf{E}_x = \frac{d^2 F}{dx dz} \quad \mathbf{B}_x = \frac{1}{c} \frac{d^2 F}{dy dt} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{E}_y = \frac{d^2 F}{dy dz} \quad \mathbf{B}_y = -\frac{1}{c} \frac{d^2 F}{dx dt} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{E}_z = \frac{d^2 F}{dz^2} - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 F}{dt^2} \quad \mathbf{B}_z = 0 \quad (2.8)$$

Le equazioni (2.6)-(2.8) rappresentano un campo elettromagnetico che si espande sfericamente attorno all'asse  $z$ . Lo studio di queste soluzioni sferiche delle equazioni di Maxwell si rivelò molto istruttivo per Hertz. Egli mostrò infatti che un potenziale periodico di forma  $F = \frac{p}{r} \sin(mr - nt)$  soddisfa le soluzioni suddette. Un confronto con la legge di Biot-Savart

---

<sup>3</sup> Il potenziale suddetto è oggi noto come 'vettore di Hertz'. Da esso si possono facilmente ricavare gli usuali potenziali vettoriale e scalare (Bremmer 1958, 429-430).

suggerisce immediatamente che il campo risultante è quello generato da una corrente oscillante lungo l'asse  $z$  con momento elettrico  $p$  (Rowland 1884, Joos 1959, 335-342). Per semplici ragioni, su cui tornerò in seguito, questo campo è completamente equivalente a quello generato da un dipolo oscillante in modo periodico o da un circuito contenente un condensatore alimentato da una corrente alternata.

Hertz dimostrò anche che il campo generato da questo 'oscillatore' consiste di due parti. Il campo nelle immediate vicinanze dell'oscillatore possiede solamente la componente  $z$  e non trasporta energia. Tuttavia esso decade molto rapidamente ed è presto rimpiazzato da un nuovo termine, il campo di radiazione che trasporta energia, agisce a distanza grande rispetto alle dimensioni dell'oscillatore e si propaga come un'onda sferica. Ma le soluzioni sferiche delle equazioni di Maxwell trovate da Hertz possiedono un'altra rimarchevole proprietà: il campo da esse rappresentato contiene una quantità connessa alla sorgente del campo, vale a dire il momento elettrico di dipolo che compare come ampiezza del potenziale periodico  $F$ . Questa caratteristica giocherà un ruolo molto importante nella teoria di Planck.

### 2.2.1.2 ... e quello di Planck

Prima di vedere nel dettaglio l'uso che Planck fa dell'oscillatore hertziano, vorrei tuttavia soffermarmi su un'ulteriore caratteristica che faceva di questo concetto, dal punto di vista di Planck, uno strumento perfetto di indagine della radiazione termica. Le prime applicazioni dell'oscillatore furono collegate alla telegrafia (Bjerknes 1891b,a) e in quest'ambito ci si rese conto, come ho accennato prima, che il campo sferico poteva essere generato da qualunque struttura oscillante, sia essa un dipolo elettrostatico, una corrente o un condensatore.<sup>4</sup> In un certo senso Planck sfruttò questa incertezza a suo vantaggio.

Gli studi di Kirchhoff avevano stabilito che le proprietà della radiazione proveniente da una cavità nera erano indipendenti dalle caratteristiche fisico-geometriche della cavità e anche dal modo in cui la radiazio-

---

<sup>4</sup> La proprietà essenziale di questa struttura è che essa oscilli con una *frequenza caratteristica* indipendente dall'energia. L'assorbimento o l'emissione di energia ha quindi effetto solo sull'ampiezza (quanto ampie sono le oscillazioni) e non sulla frequenza (quanto sono rapide) che rimane costante.

ne aveva raggiunto l'equilibrio termico. Questo significa che non abbiamo nessuna restrizione sulle nostre ipotesi sul meccanismo responsabile dell'equilibrio termico. A questa già grande libertà, l'oscillatore aggiunge un ulteriore grado, per così dire. Da una parte esso poteva essere interpretato come un semplice 'processo oscillante' sospendendo il giudizio sulla sua concreta natura, dall'altro permetteva un controllo molto preciso sull'accoppiamento con il campo grazie all'unico parametro davvero rilevante: il momento di dipolo. Per questa ragione Planck rimane volutamente ambiguo sull'interpretazione fisica dell'oscillatore nella sua teoria adottando all'occorrenza concezioni diverse. Era una delle caratteristiche cruciali del programma di Planck, ne incontreremo presto altri esempi, quella di mantenere un atteggiamento aperto sui dettagli dei processi e delle strutture microscopiche.<sup>5</sup>

Il primo articolo dedicato da Planck allo sviluppo dell'oscillatore hertziano (che oggi viene spesso chiamato di Planck-Hertz) deriva da una comunicazione presentata dall'Accademia delle Scienze di Berlino il 21 marzo 1895 (Planck 1896). Si tratta di un'esplorazione teorica dell'interazione di un oscillatore con un campo elettromagnetico sia nelle vicinanze dell'oscillatore che ad una distanza arbitraria (supposta grande rispetto alle dimensioni lineari). Planck assume che, oltre al campo generato dall'oscillatore e descritto dalle soluzioni di Hertz, ne sussista un secondo ( $\mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{B}'$ ). Si può quindi distinguere fra il 'campo primario' che eccita l'oscillatore e il 'campo secondario' che consiste nella sovrapposizione fra il campo primario e l'emissione che risulta dall'interazione. In generale, quindi, il processo elettromagnetico sotto analisi può essere interpretato come la sovrapposizione dei due campi ( $\mathbf{E} + \mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{B} + \mathbf{B}'$ ). Usando il teorema di Poynting, Planck calcola il flusso di energia nelle immediate vicinanze dell'oscillatore; il flusso totale  $E = E_1 + E_2 + E_3$  risulta ovviamente essere la combinazione di flussi dovuti ai due campi separatamente più un terzo flusso dovuto al termine di interazione nel vettore di Poynting.

Il calcolo di questo terzo termine richiede un'assunzione aggiuntiva

---

<sup>5</sup> (Kuhn 1978, 33) ha notato questa molteplicità di interpretazioni, ma pare attribuirle ad uno slittamento di significato. Al contrario, io credo che Planck fosse consapevole di questa varietà — egli stesso applica lo smorzamento radiativo a condensatori in (Planck 1897a) — e ne ricavasse la giustificazione per una mancanza di decisione sulla natura ultima dell'oscillatore. Come vedremo in seguito, questo tipo di argomento (non sappiamo quale di molte interpretazioni è vera, quindi siamo giustificati ad adottarne una qualunque senza ulteriore impegno) rappresenta uno dei cardini del suo atteggiamento verso la statistica.

che ritroveremo nuovamente in un momento inaspettato: le componenti del campo primario sono finite e continue nei pressi dell'oscillatore. Questo significa che esse possono essere espanse in serie di Taylor anche vicino al punto di singolarità in cui è posto l'oscillatore. Di conseguenza il flusso totale è il seguente:

$$E = \frac{16\pi^4}{3\lambda^3} \alpha^2 - \frac{2\pi\alpha}{\tau} \int_0^{\tau} dt Z \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \delta\right) \quad (2.9)$$

dove  $\lambda$ ,  $\tau$  e  $\delta$  sono rispettivamente lunghezza d'onda, periodo dell'oscillatore e costante di fase dell'oscillatore. Il parametro  $\alpha$  è a sua volta legato all'oscillatore e determina il tipo di emissione di quest'ultimo. Il flusso totale è nullo in due circostanze. In primo luogo nel caso triviale  $\alpha = 0$ , ossia quando l'oscillatore è fermo; in secondo luogo quando:

$$\alpha = \frac{3\lambda^3}{8\pi^3\tau} \int_0^{\tau} dt Z \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \delta\right) \quad (2.10)$$

Questo caso è particolarmente interessante. Esso significa che il flusso netto di energia che entra ed esce da una superficie posta nelle immediate vicinanze dell'oscillatore è nullo *nonostante l'oscillatore sia in moto*. In altri termini, l'oscillatore emette tutta e sola l'energia che assorbe. Planck chiama questa situazione *risonanza stazionaria*. La componente attiva del campo primario può essere a sua volta scritta in forma armonica come prescritto dalle soluzioni di Hertz:<sup>6</sup>

$$Z = A \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \delta'\right) \quad (2.11)$$

da cui, sostituendo e svolgendo l'integrale, si ottiene la condizione di risonanza stazionaria:

$$\alpha = \frac{3\lambda^3}{16\pi^3} A \cos(\delta' - \delta) \quad (2.12)$$

---

<sup>6</sup> L'interazione fra oscillatore e campo può avvenire solo nella direzione di moto dell'oscillatore, in quando il campo può, al più, far oscillare la struttura. Ciò significa che solo la componente lungo l'asse  $z$  del campo esercita un'azione. Nel caso sferico, tuttavia, la componente  $z$  del campo magnetico è nulla, quindi solo la corrispondente componente elettrica è effettivamente attiva.

Da questa condizione si ricava immediatamente che l'oscillatore interagisce con il campo soprattutto per risonanza, ossia quando le costanti di fase sono uguali ( $\delta = \delta'$ ).<sup>7</sup> Nella seconda parte dell'articolo Planck tratteggia l'analisi del campo lontano dall'oscillatore assumendo che questo sia colpito da un'onda piana e che emetta una conseguente onda sferica. Il risultato dell'analisi è che l'oscillatore 'getta un'ombra' nella direzione di propagazione dell'onda piana in quanto diffonde l'energia sull'intero volume sottraendola, ovviamente, all'originale direzione di moto. È precisamente questa azione diffondente che interessa a Planck.

Nel secondo articolo sull'oscillatore (Planck 1897b), che fa seguito ad una comunicazione presentata il 20 febbraio 1896, Planck generalizza i precedenti risultati ed introduce il fondamentale concetto di *smorzamento radiattivo*. Nel primo articolo egli aveva stabilito che la costante di fase è l'unico parametro necessario per la determinazione della risposta nell'accoppiamento oscillatore-radiazione. In questo nuovo tentativo Planck consente al campo primario di avere ampiezze e lunghezze d'onda variabili per investigare più da vicino la relazione fra la differenza di fase e altre proprietà dell'oscillatore. Inoltre, come nel primo articolo, Planck impiega un argomento basato sul bilancio energetico, evitando così di entrare nello specifico della natura dell'oscillatore.

Come primo passo egli deriva le soluzioni di Hertz da un generico potenziale:

$$F = \frac{1}{r} f(t) \quad (2.13)$$

dove  $f(t)$  è il momento di dipolo dell'oscillatore. Nel primo articolo Planck aveva spesso usato la condizione che le dimensioni lineari dell'oscillatore sono piccole rispetto alla lunghezza d'onda del campo primario. Poiché ora Planck assume che quest'ultimo non abbia una lunghezza d'onda fissa, la condizione viene opportunamente generalizzata come segue:

$$\frac{1}{\mathbf{E}_i} \frac{\partial \mathbf{E}_i}{\partial t} l \ll c \quad \frac{1}{\mathbf{B}_i} \frac{\partial \mathbf{B}_i}{\partial t} l \ll c \quad (2.14)$$

---

<sup>7</sup> L'uguaglianza delle frequenze, o delle lunghezze d'onda era una precondizione perché il campo primario desse luogo ad un campo secondario. In generale, l'oscillatore risponde solo a componenti del campo la cui frequenza è uguale — o estremamente vicina — alla sua frequenza caratteristica. L'interazione per risonanza era il modello teorico applicato in teoria della dispersione e della fluorescenza (Lommel 1878).

le quali condizioni devono valere per ogni singola componente dei campi. Queste condizioni, il cui scopo è quello di mantenere lineari le equazioni con cui si deve lavorare, sono tipiche della teoria planckiana della radiazione e sono solitamente accompagnate da altri due tipi di ipotesi. In primo luogo ipotesi che mirano a rendere le medie temporali di una grandezza indipendenti dall'intervallo temporale in cui vengono calcolate. Incontreremo assunzioni di questo tipo nella definizione dell'intensità di radiazione. In secondo luogo, ipotesi riguardanti la distribuzione di ampiezze e fasi nel campo. Sebbene Planck cominci a lavorare con tali assunzioni nella terza comunicazione della Pentalogia, la più importante di queste ipotesi comparirà nella quarta ed è la cosiddetta ipotesi della radiazione naturale.

Del campo vicino Planck ha già un'idea abbastanza precisa dal primo articolo. Ciò che lo interessa, ora, è l'effetto dell'oscillatore sul campo lontano. Egli assume una superficie sferica arbitraria di raggio  $R$  centrata sull'oscillatore allo scopo di studiare il comportamento del campo a grande distanza. Perciò il raggio  $R$  deve essere grande rispetto alle dimensioni dell'oscillatore, ma piccolo rispetto alla variazione temporale e spaziale del campo; in altri termini, il campo deve essere quasi costante entro tale sfera.<sup>8</sup> Un'applicazione del teorema di Poynting rivela nuovamente che il flusso totale di energia  $E = E_1 + E_2 + E_3$  è dovuto agli usuali tre termini di cui il primo è il flusso del solo campo primario:

$$E_1 = -\frac{\partial V}{\partial t} dt \quad (2.15)$$

dove  $V$  è l'energia dell'onda primaria. Il termine dovuto al campo secondario può essere facilmente calcolato dal potenziale scalare (2.13) ad una distanza  $r = R$  si ha:

$$E_2 = dt \left( \frac{\partial W}{\partial t} - \frac{2}{2c^3} \dot{f} \ddot{f} \right) \quad (2.16)$$

in cui:

$$W = \frac{R}{3} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial R} \right)^2 + \frac{2R}{c^2} \left( \frac{1}{2R^3} \dot{f}^2 + \frac{1}{cR^2} \dot{f} \ddot{f} \right) \right] \quad (2.17)$$

---

<sup>8</sup> Da un punto di vista formale questa condizione si deduce dalle (2.14) poste nella forma  $\frac{R}{c} \frac{\partial E_i}{\partial t} \ll E_i$  e analogamente per le componenti del campo magnetico.

Infine, il termine misto di interazione si può ottenere nuovamente con un'espansione di Taylor del campo primario nei pressi della singolarità:

$$E_3 = dt \left[ \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial t} (Z'_0 f) - Z'_0 \dot{f} \right] \quad (2.18)$$

dove  $Z'_0$  è la componente del campo primario che interagisce direttamente con l'oscillatore, vale a dire la componente che agisce nella sua direzione di moto. Il flusso sulla sfera è dunque uguale alla somma dei tre termini; se  $U$  è l'energia totale nella sfera, il principio di conservazione assume la forma:

$$\frac{\partial U}{\partial t} dt = -(E_1 + E_2 + E_3) \quad (2.19)$$

La sostituzione ci fornisce la seguente equazione:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( U - V + W + \frac{1}{3} Z'_0 f \right) - \frac{2}{3c^3} \dot{f} \ddot{f} - \dot{f} Z'_0 = 0 \quad (2.20)$$

Questa equazione descrive completamente il processo elettromagnetico complessivamente dovuto all'accoppiamento fra oscillatore e campo. Tuttavia essa ancora contiene molte quantità incognite che Planck cerca di eliminare lavorando sulle condizioni relative alle dimensioni lineari. Questa parte dell'argomento non è sempre chiara, ma una conclusione fondamentale emerge: nella sfera possiamo trascurare la componente primaria del flusso rispetto alla secondaria. Inoltre Planck riconosce che, in ultima analisi, le assunzioni sulle dimensioni lineari si dimostrano equivalenti alla distinzione fra campo lontano e campo vicino già introdotta da Hertz. Di conseguenza egli pone l'energia totale della sfera considerata come la somma di questi due campi:

$$U = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \dot{f}^2 \quad (2.21)$$

in cui  $K$  e  $L$  sono costanti legate alla natura dell'oscillatore. Poiché anche gli altri termini energetici sono trascurabili a confronto con  $U$ , l'equazione fondamentale beneficia di una rimarchevole semplificazione:

$$K f \dot{f} + L \dot{f} \ddot{f} - \frac{2}{3c^3} \dot{f} \ddot{f} - \dot{f} Z'_0 = 0 \quad (2.22)$$

In questa equazione i primi due termini rappresentano un moto armonico semplice, il terzo rappresenta lo smorzamento radiattivo e il quarto l'effetto della radiazione assorbita che funge da forza stimolante l'oscillazione. Si tratta quindi dell'equazione di moto per un oscillatore smorzato e indotto benchè il suo ordine sia troppo alto. Se però si considerano solo le soluzioni con significato fisico (vale a dire quelle rappresentate da numeri reali), l'ordine può essere abbassato fino ad ottenere la seguente:

$$L\ddot{f} + \frac{2K}{3c^3L}\dot{f} + Kf = Z'_0 \quad (2.23)$$

Le costanti  $K$  e  $L$  possono essere espresse in termini del periodo naturale  $\tau_0$  e della costante logaritmica di smorzamento  $\sigma$ :

$$\tau_0 = 2\pi\sqrt{\frac{L}{K}} \quad \sigma = \frac{16\pi^4}{3\lambda_0^3 K} \quad (2.24)$$

dove  $\lambda_0 = c\tau_0$  è la lunghezza d'onda caratteristica dell'oscillatore. Inoltre, Planck mostra che la differenza di fase, il parametro principale che determina l'accoppiamento oscillatore-campo, può essere espresso in termini di differenza di periodo (e quindi di frequenza):

$$\tan(\delta' - \delta) = \frac{2\pi}{\sigma} \frac{\tau_0 - \tau}{\tau} \quad (2.25)$$

In questo modo, il comportamento dell'oscillatore è completamente descritto dalle due costanti.

### 2.2.1.3 L'importanza dell'oscillatore

Questo conclude la parte preliminare della teoria della radiazione di Planck. Il suo risultato fondamentale, l'equazione di moto (2.23) valida ancora oggi, non è soltanto il risultato di un splendido esercizio di elettromagnetismo. In primo luogo, è stata derivata da un argomento basato sul principio di conservazione dell'energia e pertanto indipendente dalla natura dell'oscillatore. Questa natura entra in gioco solo nei termini di due costanti che possono essere regolate a piacere.

In secondo luogo, e Planck sottolinea fortemente questo punto, il termine di smorzamento dell'equazione di moto — vale a dire il secondo termine nella (2.23) — esprime un processo sostanzialmente diverso da



quello normalmente esperito nel caso di oscillatori meccanici. Planck aveva assunto che l'effetto Joule o altri fenomeni d'attrito fossero trascurabili nel moto dell'oscillatore. Ciò è consentito dal fatto che l'interazione fra radiazione e oscillatore può avvenire nel vuoto assoluto.<sup>9</sup> Ciò significa che l'effetto di smorzamento è da imputarsi totalmente all'emissione di radiazione, da cui il termine di smorzamento radiattivo. Questo fatto ha però una conseguenza estremamente rilevante.

Infatti in questo caso un processo unidirezionale come lo smorzamento deriva da un processo completamente conservativo come l'emissione elettromagnetica. Nei consueti esempi della meccanica lo smorzamento è dovuto alla trasformazione di un certo tipo di energia (es. meccanica) in un altro (es. termica). In questo caso, tuttavia, ciò che è in gioco è solo una *ricollocazione* dell'energia, dal campo all'oscillatore e nuovamente al campo. Quindi, da una parte l'azione dell'oscillatore elettromagnetico smorzato deve indurre una modificazione nel campo circostante esattamente come un oscillatore meccanico smorzato induce una modificazione nel suo ambiente (in particolare ne aumenta l'entropia); dall'altra parte questa modificazione è esprimibile in termini di processi conservativi. In questa caratteristica dell'oscillatore smorzato Planck individua una potenzialità rivoluzionaria: ridurre processi unidirezionali a effetti conservativi o, in altre parole, conciliare la prima e la seconda legge della termodinamica.

Si pone così l'obiettivo centrale della Pentalogia: indagare più a fondo il processo di interazione fra oscillatore e campo elettromagnetico per chiarire i dettagli di questo effetto unidirezionale associato allo smorzamento radiattivo. Si noti un particolare apparentemente secondario, ma di grande rilevanza storica: a questo punto Planck non sa ancora in cosa consiste esattamente questo effetto unidirezionale. In realtà egli è alla ricerca *di un qualunque effetto di tal tipo*. Egli tuttavia non ha alcun indizio sui dettagli di questo processo. Esso potrebbe riguardare il modo in cui l'energia è distribuita sulle frequenze, oppure nelle varie regioni dello spazio, oppure relativamente ad altri parametri. Questa considerazione, al termine del nostro percorso, ci aiuterà a fornire una valutazione più precisa degli obiettivi, del successo e del fallimento della teoria di Planck rispetto alla usuale storiografia.

---

<sup>9</sup> Era convinzione comune che l'etere non avesse effetto di attrito, o ne avesse di trascurabile, sulla materia ponderabile anche se poteva essere trascinata da essa.

### ***2.2.2 Lineamenti del programma di Planck***

La teoria, per così dire pre-quantistica, della radiazione di Planck è contenuta in una serie di cinque comunicazioni presentate all'Accademia Prussiana delle Scienze fra il 1897 e il 1899. Il percorso che si snoda lungo questi articoli non è affatto lineare. Una cesura separa le prime tre comunicazioni dalle ultime due. Alla base di questa cesura sta la distruttiva critica di Boltzmann che costrinse Planck ad una cruciale riorganizzazione del suo programma.

La comunicazione che apre la serie (Planck 1897c, 1958, I, 493-504) venne presentata nell'agosto del 1897 ed è principalmente dedicata a delineare gli obiettivi del programma di ricerca di Planck. Una delle fondamentali contrapposizioni della fisica teorica, ricorda Planck, è quella fra il principio di conservazione dell'energia e il principio dell'aumento dell'entropia. Queste due leggi, sulle quali è fondata la termodinamica, dicono due cose apparentemente opposte: la prima dice che i processi fisici tendono a svolgersi in modo da conservare una certa quantità (energia) e che pertanto possono svolgersi in qualunque direzione compatibile con tale conservazione; la seconda dice invece che i processi fisici tendono a svolgersi in una direzione privilegiata, che è quella dell'aumento di un'altra quantità (entropia).

La tensione fra la conservatività dei processi meccanici e la loro unidirezionalità era un tema ben noto nella fisica dell'Ottocento ed era stato affrontato da vari punti di vista, in particolare dalla teoria cinetica dei gas, come abbiamo visto nel capitolo precedente. Ma a Planck non piaceva affatto il modo in cui la teoria cinetica aveva 'risolto' il problema per le due ragioni menzionate in precedenza: in primo luogo perché questa soluzione sembrava implicare un valore puramente statistico della seconda legge; in secondo luogo perché essa dipendeva troppo pesantemente da assunzioni sulla natura microscopica dei corpi e sul comportamento di particelle inaccessibili all'esperienza.

Planck si pone un obiettivo radicalmente diverso: la riconciliazione della conservatività dei processi fisici con la loro unidirezionalità senza ricorrere ad argomenti statistici e senza dipendere in modo essenziale da ipotesi sulla natura dei meccanismi in gioco. «Il compito fondamentale della fisica teorica», afferma categoricamente Planck, «è quello di ricondurre i processi unidirezionali ad effetti conservativi» (Planck 1958, I, 493).

Il concetto di oscillatore elettromagnetico e le sue straordinarie proprietà si rivelano subito funzionali a questo scopo. Planck immagina un oscillatore posto in una cavità piena di radiazione. Come si è visto in precedenza, l'interazione fra oscillatore e radiazione ha l'effetto di alterare il campo elettromagnetico, ma ora Planck specifica meglio in che modo. L'oscillatore viene smorzato solamente per radiazione dell'energia che ha preventivamente assorbito dal campo. Quello che è un fenomeno essenzialmente unidirezionale (lo smorzamento) ha dunque una causa conservativa (l'assorbimento ed emissione di energia senza dissipazione). Ma se lo smorzamento è effettivamente un processo unidirezionale (ossia non si tratta di semplice riflessione del campo come nel caso di uno specchio) allora deve avere qualche effetto duraturo sul campo. Come si è visto, l'oscillatore diffonde un'eventuale onda piana nello spazio e questo è già un processo che induce un cambiamento radicale nel campo: l'energia che prima era concentrata lungo una direzione privilegiata, ora è diffusa nell'intero volume disponibile.

Ma cosa accade se l'oscillatore interagisce con molte onde piane provenienti da diverse direzioni o con onde sferiche? In questo caso l'effetto dell'oscillatore sul campo è legato soprattutto al fatto che lo smorzamento radiativo è solitamente molto piccolo, ossia richiede un tempo molto lungo. Siccome l'interazione fra il campo e l'oscillatore si protrae per un tempo molto lungo, l'oscillatore ha l'effetto di equilibrare le fluttuazioni spaziali presenti nella radiazione (Planck 1958, I, 495-496):

Le fluttuazioni [dell'oscillatore] non seguono le fluttuazioni dell'onda primaria solo istantaneamente, ma in proporzione al suo smorzamento. Tanto più piccolo è quest'ultimo, tanto più a lungo durerà fino a quando [l'oscillatore] si sarà adeguato ad una variazione di intensità dell'onda primaria. Per tale ragione, le sue oscillazioni, e di conseguenza anche quelle dell'energia emessa, mostrano fluttuazioni sempre minori di quelle dell'onda primaria.

Per chiarire la questione Planck propone un'analogia con il volano. Anche il volano è in grado di rendere uniforme la rotazione grazie al suo grande momento di inerzia che immagazzina energia rotazionale per restituirla successivamente. Allo stesso modo l'oscillatore riesce ad equilibrare le fluttuazioni irregolari del campo grazie ad una prolungata interazione con esso. Questo punto è molto importante per ciò che possiamo chiamare il 'primo argomento' di Planck per l'irreversibilità. L'oscillatore agisce da equilibratore spaziale del campo, vale a dire che prima dell'interazione il campo presenta fluttuazioni nella sua distribuzione spaziale più consistenti che dopo l'interazione. L'argomento di Planck consiste nel

mostrare che l'azione conservativa dell'oscillatore induce un cambiamento temporalmente asimmetrico del campo fra prima e dopo l'interazione. Si noti che la distribuzione dell'energia sulle frequenze non entra in gioco. Planck menziona molto brevemente il fatto che «l'oscillatore influenza anche la 'colorazione' dell'onda primaria», e che dunque «ci si può attendere» un effetto sulla distribuzione dell'energia sulle frequenze. Ma sui dettagli di questa influenza Planck è straordinariamente vago. Per concludere il suo argomento l'effetto sulle fluttuazioni è più che sufficiente.

Dal punto di vista storiografico, tuttavia, questa considerazione ha un'enorme importanza. È prassi comune, infatti, ritenere che l'obiettivo iniziale — se non unico — della teoria di Planck sia quello di ottenere la legge di distribuzione dell'energia sulla frequenza, ossia la legge di radiazione del corpo nero (2.3). Ma qui Planck non menziona tale problema; inoltre non è neppure esplicito sul come l'oscillatore possa alterare la distribuzione pur interagendo solo con uno spettro estremamente ridotto di frequenze. In realtà, l'obiettivo di Planck è molto più generale e non riguarda la legge di Wien che in modo marginale. Gli oscillatori interagiscono solamente con la componente di frequenza uguale (o estremamente vicina) alla loro frequenza caratteristica, quindi non è chiaro come possano alterare la distribuzione dell'energia sulle frequenze. Quando Planck sarà costretto ad introdurre tale effetto, farà ricorso ad un oscuro argomento su un supposto processo virtuale. A questo livello, tuttavia, egli non è costretto ad entrare in tali complicazioni, perché la modificazione nella distribuzione spaziale del campo che l'oscillatore introduce è un processo irreversibile più che sufficiente ai suoi scopi. Questa considerazione cambia la prospettiva storica sugli obiettivi di Planck e introduce una nuova questione: quando e perché la legge di Wien divenne un ingrediente necessario? La risposta arriverà alla fine di questo capitolo.

Ad ogni buon conto, in questo primo articolo Planck riformula in modo più generale ed astratto i risultati del suo studio del comportamento dell'oscillatore. Egli scrive l'equazione fondamentale dell'accoppiamento:

$$L\ddot{f} + \frac{2K}{3c^3L}\dot{f} + Kf = Z \quad (2.26)$$

e valuta la soluzione di questa nota equazione armonica in termini di un integrale particolare e di un integrale transiente. Entrambi sono espressi da opportune serie di Fourier e Planck mostra che la relazione fra le ampiezze di queste serie e le ampiezze e fasi della componente  $Z$  può a sua volta essere espansa in serie di Fourier. La risposta  $Z'$  dell'oscillatore ha

un'interessante relazione con la forza trainante:

$$Z' = Z - \frac{16\pi^2 n_0^2}{3c^3 T^2} \dot{f} \quad (2.27)$$

dove  $n_0$  è l'armonica di risonanza nella serie di Fourier e  $T$  il periodo introdotto nella stessa serie che è supposto molto lungo rispetto al periodo naturale dell'oscillatore. In questo modo Planck giunge ad una espressione del campo prima e dopo l'accoppiamento in termini delle ampiezze e fasi della serie di Fourier. Si noti che in questo primo articolo Planck non distingue fra campo lontano e campo vicino, ma calcola semplicemente le soluzioni di un problema matematico con l'aggiunta di alcune assunzioni generali sulle dimensioni lineari dell'oscillatore.

## 2.3 Un atteso guastafeste

La seconda comunicazione sulla teoria della radiazione (Planck 1897d, 1958, I, 505-506) è in realtà una brevissima risposta ad alcune obiezioni che Boltzmann aveva sollevato in una comunicazione presentata alla medesima Accademia Prussiana il 17 giugno (Boltzmann 1897a, 1909, III, 615-617). La reazione di Boltzmann al programma di Planck era tutt'altro che inattesa. In fondo, egli poteva vantare una colossale esperienza in problemi simili maturata nell'ambito della teoria cinetica dei gas. Altrettanto inaspettata fu la sua opposizione all'idea di Planck: quest'ultima era sostanzialmente volta a smentire i risultati che Boltzmann aveva ottenuto sulla natura dell'irreversibilità, vale a dire proprio sul rapporto fra processi unidirezionali e processi conservativi. Il successo del programma di Planck avrebbe significato automaticamente che in quei risultati qualcosa doveva necessariamente essere sbagliato.

Ma l'intervento di Boltzmann contiene anche una divertente ironia, poiché, in ultima analisi, egli usa contro Planck quegli stessi argomenti che pochi mesi prima Ernst Zermelo aveva usato contro di lui (Zermelo 1896) e che Planck, come vedremo fra poco, aveva trovato così convincenti. Tuttavia il principale argomento di Boltzmann si basa su una versione elettromagnetica della più classica delle obiezioni contro la sua teoria cinetica, vale a dire l'obiezione della reversibilità di Joseph Loschmidt (Loschmidt 1876). L'argomento si svolge pressappoco nel modo seguente.

Le equazioni di campo di Maxwell sono altrettanto reversibili delle leggi meccanica che regolano le collisioni fra particelle. Cambiando la variabile temporale  $t$  in  $-t$  sono ancora le stesse equazioni a descrivere il movimento all'indietro di un'onda, come avveniva per l'inversione di una collisione. Nessuno dei due insiemi di equazioni presuppone una direzione temporale privilegiata. Perciò il procedimento dell'inversione temporale deve funzionare in modo analogo in entrambi i casi. Si assuma allora che ad un certo momento la forza magnetica e la magnetizzazione del campo siano invertiti in ogni punto.<sup>10</sup> Ne deve seguire lo stesso processo descritto da Planck, ma tale da procedere all'indietro. Il processo elettromagnetico di Planck non è quindi affatto unidirezionale, poiché possiamo pensarne uno che ha le medesime caratteristiche e si svolge in direzione opposta.

A questo argomento Boltzmann ne aggiunge un secondo che mostra che se gli oscillatori sono intesi come conduttori perfetti (cosa che deriva dal fatto che l'effetto Joule è trascurabile, quindi non presentano resistenza), allora possono essere pensati come parti di una parete perfettamente riflettente e di conseguenza il loro effetto sull'equilibrio finale della radiazione sarà trascurabile.

Planck aveva previsto questa possibile obiezione di Boltzmann. La sua replica, nella seconda comunicazione, è che il 'reverse temporale' dell'onda secondaria (vale a dire dalla sovrapposizione fra l'onda primaria e l'onda emessa dall'oscillatore) non può a sua volta diventare l'onda primaria di un nuovo processo, poiché non soddisferebbe la condizione di essere finita e continua nelle immediate vicinanze dell'oscillatore. Le condizioni al contorno richiedono che il campo sia zero nel punto in cui si trova l'oscillatore (che è un punto di singolarità). Il reverse temporale, invece, darebbe origine ad un'onda sferica che si richiude su se stessa fino a concentrarsi in un punto (l'oscillatore) con la conseguenza che l'intensità del campo divergerebbe quando si giunge alla superficie dell'oscillatore. Il fatto che Planck abbia ribadito la condizione di finitezza e continuità fin dalla sua prima analisi dell'oscillatore suggerisce che egli aveva già pensato ad una generale struttura dell'argomento che fosse immune dall'obiezione del reverse temporale. La sua idea, che ho precedentemente chiamato il primo argomento di Planck, è sostanzialmente che il processo non può essere invertito perché alcune condizioni nell'intorno dell'oscillatore non si

---

<sup>10</sup> La forza elettrica e la polarizzazione devono ovviamente rimanere inalterate in quanto sono perpendicolari alla forza magnetica.

applicano più: *l'irreversibilità, quindi, deriva dalle condizioni generali del problema elettromagnetico.*

La replica di Boltzmann arrivò tagliente come un rasoio (Boltzmann 1897b, 1909, III, 618-621). Muovendo una neppur tanto velata accusa di 'accomodamento', Boltzmann puntualizzò che è sempre possibile ottenere l'unidirezionalità introducendo speciali assunzioni sulle condizioni iniziali. Ad esempio, si può immaginare un sistema di particelle o di onde diffuse nello spazio da alcuni ostacoli fissi e assumere poi che le particelle o le onde semplicemente non possono essere fatte ritornare agli originali centri di diffusione. Questa assunzione, in modo estremamente triviale, esclude qualunque tipo di reverse temporale, ma, e qui sta il punto, se le equazioni di moto sono invarianti per inversione temporale, allora l'assunzione ha senso solamente ammettendo che il sistema consiste di un numero infinito di elementi e non è spazialmente limitato. Se queste ultime condizioni non sono soddisfatte, come nel problema in oggetto, il reverse temporale rimane in ogni caso un'ammissibile soluzione del problema e ogni specifica assunzione volta ad escluderlo deve essere per forza arbitraria.

In ulteriore dileggio, Boltzmann notò che il problema concepito da Planck cade sotto le condizioni di applicazione del teorema della ricorrenza di Poincaré che Zermelo aveva usato contro la teoria cinetica.<sup>11</sup> Ne consegue che ogni stato intermedio del processo dovrà ripresentarsi nuovamente nel futuro, ragion per cui non è possibile affermare che esso avrà un'unica direzione determinata. In altri termini non ci sono condizioni al contorno che tengano, perché il reverse temporale non è un'operazione puramente mentale che può essere cancellata da assunzioni fisiche appropriate, ma è piuttosto la rappresentazione sintetica della natura stessa del problema. L'unica strategia concepibile per conciliare unidirezionalità e meccanica, concluse Boltzmann, è ricorrere alla caratterizzazione degli stati possibili sulla base della loro probabilità e del disordine.

Planck tuttavia non poteva accogliere questo suggerimento. Il motivo sta alla radice stessa dell'atteggiamento di Planck verso l'uso della probabilità in fisica. Per capire questo atteggiamento forse il più importante documento è la lettera che Planck scrisse al suo vecchio amico e collega

---

<sup>11</sup> Nel 1896 Ernst Zermelo, in precedenza un studente di Planck, era partito dal risultato di Poincaré che in sistemi meccanici confinati gli stati fisici si ripetono necessariamente dopo un certo tempo, per sostenere che se il gas è considerato un insieme di particelle meccaniche, allora esso dovrà tornare ad uno stato di minore entropia così violando la seconda legge. Per Zermelo questo era un argomento contro la teoria cinetica, mentre Boltzmann lo considerò una conferma della sua concezione statistica dell'entropia.

Leo Graetz il 23 maggio 1897, poco prima della sua polemica con Boltzmann (Kangro 1970, Kuhn 1978). La lettera commenta soprattutto l'articolo di Zermelo e la disputa sulla ricorrenza, ma il passaggio chiave è il seguente:

Il calcolo delle probabilità può al più servire a determinare lo stato più probabile se non si conosce nulla in anticipo ma, dato uno stato improbabile, non può servire a calcolare lo stato successivo poiché questo non è determinato dalla probabilità, ma dalla meccanica e sarebbe completamente infondato assumere che i processi naturali si svolgono sempre nella direzione dalla minore alla maggiore probabilità.

Questa affermazione condensa l'essenza della posizione di Planck nei riguardi della probabilità, una posizione che egli manterrà durante tutto il suo lavoro. Planck non rigetta la probabilità come uno strumento per trattare informazioni incomplete e, come vedremo tra poco, non disdegna affatto assunzioni riguardanti il disordine del sistema. In altri termini: egli non è affatto un meccanicista integralista che esige lo stretto determinismo ad ogni livello della descrizione fisica. La sua esperienza in chimica fisica gli aveva già mostrato che è a volte comodo riferirsi a modelli discontinui e, *extrema ratio*, ad assunzioni probabilistiche. In particolare egli è ben consapevole del fatto che se un sistema è costituito da un numero molto grande di elementi, è sempre possibile una disposizione tale per cui solo alcuni particolari stati si manifestano. È possibile, ad esempio, sistemare le particelle di un gas su una linea e farle collidere in modo che esse oscillino costantemente su questa linea, senza mai sparpagliarsi dello spazio. Per evitare questo tipo di comportamenti patologici è spesso necessario introdurre assunzioni sul 'disordine' degli stati iniziali. In conseguenza di ciò, è possibile interpretare l'evoluzione del sistema come successione di stati sempre più disordinati. Ma questo è solo un modo superficiale di interpretare l'evoluzione, che invece resta legata ad una dinamica sottostante. Planck non può ammettere che il sistema meccanico passi da uno stato ad un altro *soltanto* a causa di una differenza di probabilità tra i due stati. La probabilità è, al più, il nostro modo di rappresentarci un qualche misterioso e complesso processo dinamico che avviene a livello microscopico.



## 2.4 Il fallimento della prima parte della Pentalogia

### 2.4.1 *Un ultimo disperato tentativo*

Il 16 dicembre 1897 Planck presentò all'Accademia Prussiana il terzo episodio della sua serie di studi sulla teoria della radiazione termica (Planck 1897e, 1958, I, 508-531). Lo scopo di questa comunicazione, nettamente più lunga e complessa delle altre, è quello di dare un'esposizione sistematica e completa del suo argomento per dimostrare l'irreversibilità dell'interazione fra oscillatore e campo elettromagnetico. Nel far ciò Planck intendeva anche dare una risposta definitiva alle obiezioni che Boltzmann aveva mosso qualche mese prima. In questo lavoro si possono già notare i progressi di Planck, che si manifestano in un formalismo più stringato ed efficace così come in una maggiore precisione nella formulazione delle assunzioni.

Planck suppone una cavità sferica vuota di raggio  $R$  e definisce un sistema di riferimento fissato nel centro della cavità. Il suo obiettivo è, prima di tutto, studiare il comportamento di una cavità vuota per poi posizionarvi all'interno l'oscillatore e analizzarne i cambiamenti del campo. A questo scopo immagina che la radiazione all'interno della cavità sia composta da onde sferiche che si contraggono fino al centro e successivamente si espandono fino alle pareti. Per caratterizzare questo processo elettromagnetico Planck introduce il consueto vettore di Hertz dipendente dal tempo  $F(t, r)$  che deve soddisfare l'equazione d'onda:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = c^2 \Delta F = \frac{c^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial F}{\partial r} \right) \quad (2.28)$$

Come si è visto in precedenza, dal vettore di Hertz è possibile ottenere soluzioni delle equazioni di Maxwell rappresentanti onde sferiche linearmente polarizzate. Questo tipo di soluzioni, espresse dalle equazioni (2.6)-(2.8), in un appropriato sistema di coordinate fornisce una componente  $z$  del campo elettrico che dipende dalla velocità di propagazione (ossia la velocità della luce), mentre la corrispondente componente del campo magnetico è nulla. La soluzione generale dell'equazione d'onda di cui sopra fu trovata da D'Alembert e notoriamente è:

$$F = \frac{1}{r} \left[ \phi \left( t - \frac{r}{c} \right) + \psi \left( t + \frac{r}{c} \right) \right] \quad (2.29)$$

dove i due potenziali  $\phi, \psi$  devono essere assunti finiti e continui.<sup>12</sup> Un'importante semplificazione si ha raffinando ulteriormente le assunzioni sulle dimensioni. Planck ipotizza che la variazione del potenziale di uscita  $\phi$  sul tempo di propagazione  $c/R$  sia piccola rispetto alla variazione puntiforme:

$$\frac{c}{R} \phi(t) \ll \dot{\phi}(t) \quad (2.30)$$

In sostanza ciò significa che le lunghezze d'onda delle componenti elementari dell'onda sferica emessa sono piccole rispetto a  $R$ . Questa assunzione permette una notevole semplificazione delle equazioni di Maxwell.<sup>13</sup> In un intervallo di tempo infinitesimo l'onda emessa trasporta una quantità di energia pari a:

$$E dt = \frac{2}{3c^3} \left[ \ddot{\phi} \left( t - \frac{r}{c} \right) \right]^2 dt \quad (2.31)$$

Alle equazioni del problema vanno ovviamente aggiunte le condizioni al contorno nel punto di singolarità e agli estremi della cavità. Nel primo caso la finitezza e la continuità dei potenziali giocano nuovamente un ruolo importante. Si ha infatti che quando  $r=0$  (al centro della cavità),  $\phi(t) - \psi(t) = 0$ , da cui:

$$F = \frac{1}{r} \left[ \phi \left( t - \frac{r}{c} \right) + \phi \left( t + \frac{r}{c} \right) \right] \quad (2.32)$$

vale a dire l'onda attraversa il centro senza alcun cambiamento: il processo consiste in un'onda sferica che si espande e si contrae periodicamente. Se ora si espande secondo Taylor il potenziale  $\phi$  nel punto di singolarità si ottiene:

---

<sup>12</sup> Per il momento utilizzerò la notazione di Planck anche se fa uso degli scomodi potenziali 'ritardati'  $t \pm r/c$ . Questa notazione sarà abbandonata in seguito. Nel caso in oggetto,  $\psi$  esprime il fatto che il potenziale agente su un punto a distanza  $r$  dal centro al tempo  $t$  equivale a quello misurato al centro al tempo  $t + r/c$ , quindi  $\psi$  rappresenta un'onda entrante nel centro. Al contrario,  $\phi$  dice che il potenziale agente sul medesimo punto al medesimo tempo equivale a quello misurato al centro al tempo  $t - r/c$ , per cui  $\phi$  rappresenta un'onda uscente. La soluzione generale, quindi, è la sovrapposizione di una soluzione ritardata e di una soluzione avanzata.

<sup>13</sup> La strategia risolutiva di Planck, quindi, ammonta alla distinzione di dimensioni caratteristiche per gli effetti microscopici e macroscopici.

$$\begin{aligned}
\phi\left(t - \frac{r}{c}\right) &= \phi(t) - \frac{r}{c}\dot{\phi}(t) + \frac{r^2}{2c^2}\ddot{\phi}(t) \dots \\
\phi\left(t + \frac{r}{c}\right) &= \phi(t) + \frac{r}{c}\dot{\phi}(t) - \frac{r^2}{2c^2}\ddot{\phi}(t) \dots \\
F &= -\frac{2}{c}\dot{\phi}(t) - \frac{r^2}{3c^3}\ddot{\phi}(t) \dots
\end{aligned}$$

Da ciò segue immediatamente che vicino al centro tutte le componenti del campo sono nulle eccetto la componente  $z$  del campo elettrico, un risultato che era già noto a Planck, ma che ora viene provato in modo più generale.

Le condizioni al contorno sulle pareti della cavità non sono difficili. Planck assume che le pareti siano perfettamente riflettenti (ossia composte di conduttori perfetti), quindi si ha  $F_R = 0$ . Se si introduce il periodo  $T = 2R/c$  di un'onda armonica che attraversa la cavità fino al centro e viene poi riflessa, le condizioni al contorno per la cavità vuota divengono particolarmente semplici:

$$\begin{aligned}
r=0, \quad \phi(t) + \psi(t) &= 0 \\
r=R, \quad \phi(t+T) &= \phi(t)
\end{aligned}$$

Con le condizioni al contorno il problema elettromagnetico della cavità sferica vuota è completamente definito. Le equazioni di Maxwell possono quindi essere integrate per lo specifico problema in questione. Poiché Planck è interessato solo alle soluzioni periodiche, assume che il potenziale  $\phi$  possa essere espresso in serie di Fourier:

$$\phi(t) = \sum_n D_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{T} - \theta_n\right) \quad (2.33)$$

con un'opportuna serie di ampiezze  $D_n$  e di costanti di fase  $\theta_n$ . La soluzione generale del campo nel caso della cavità vuota è pertanto:

$$F = \frac{2}{r} \sum_n D_n \sin \frac{2\pi r}{R} \sin\left(\frac{2\pi n t}{T} - \theta_n\right) \quad (2.34)$$

L'energia trasportata da quest'onda è:

$$E = dt \left[ \sum_n C_n \cos \left( \frac{2\pi n}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) - \theta_n \right) \right]^2 \quad (2.35)$$

in cui si è introdotta la nuova serie di ampiezze:

$$C_n = \left( \frac{2}{3c^3} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi n}{T} \right)^2 D_n \quad (2.36)$$

Il passo successivo è, come al solito, il calcolo del flusso mediante il teorema di Poynting. Tuttavia qui il compito è molto più arduo poiché non è facile risolvere il quadrato della serie nell'equazione (2.35). Nel risolvere questo problema Planck dà prova di grande ingegnosità analitica. Egli nota che i termini che contengono quadrati perfetti sono:

$$\frac{dt}{2} \sum_n C_n^2 \left[ 1 + \cos \left( \frac{4\pi n}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) - 2\theta_n \right) \right]$$

I termini contenenti i prodotti incrociati, e qui sta il trucco ingegnoso, possono essere espressi in modo sintetico arrangiando opportunamente le fasi. Sia  $a$  la differenza fra due armoniche della serie: ad esempio  $a = 1$  indica tutte le armoniche successive,  $a = 2$  quelle separate da un elemento intermedio e così via. Ora, i termini contenenti i prodotti incrociati possono essere disposti in modo che tutti i termini con la medesima separazione  $a$  siano collocati nella stessa serie doppia infinita. Questo fornisce la rappresentazione sintetica:

$$dt \sum_n C_{n+a} C_n \left[ \cos \left( \frac{2\pi a}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) - \theta_{n+a} + \theta_n \right) + \cos \left( \frac{2\pi(2n+a)}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) - \theta_{n+a} - \theta_n \right) \right]$$

Questa rappresentazione compatta delle componenti di energia del campo permetterà a Planck, come vedremo fra poco, di formulare in modo molto efficace le sue assunzioni di disordine. Inoltre, il fatto che le componenti dipendano dalla differenza di fase  $\theta_{n+a} - \theta_n$  che, ricordiamo, è l'unico parametro rilevante nell'accoppiamento oscillatore-campo in regime di risonanza stazionaria, permette un rapido passaggio dal problema della cavità vuota all'introduzione dell'oscillatore.

Ma prima di far ciò Planck affronta un'altra questione centrale della sua teoria. Il flusso di energia è una grandezza che si riferisce a intervalli spaziali e temporali infinitesimi, ossia è una grandezza microscopica. Come tale non può essere oggetto di misurazione diretta. In realtà, ciò che viene misurato empiricamente è il valore medio temporale di questa energia su un intervallo di tempo che, quando anche fosse molto breve per i nostri strumenti di misura, è da considerarsi lungo rispetto alle durate dei processi microscopici. Questa quantità misurabile è l'intensità di radiazione  $J$  ed è il valore medio dell'energia calcolato su un intervallo di tempo lungo rispetto a  $T/n$ .<sup>14</sup> Con alcune approssimazioni Planck valuta l'intensità di radiazione nel modo seguente:

$$J = \frac{1}{2} \sum_n C_n^2 + \sum_a \left[ A_a \sin \frac{2\pi a}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) + B_a \cos \frac{2\pi a}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) \right] \quad (2.37)$$

dove i coefficienti di Fourier sono a loro volta funzioni armoniche:

$$A_a = \sum_n C_{n+a} C_n \sin(\theta_{n+a} - \theta_n)$$

$$B_a = \sum_n C_{n+a} C_n \cos(\theta_{n+a} - \theta_n)$$

Questa mossa all'apparenza innocua introduce la cruciale distinzione fra il reame del mondo microscopico, costituito da vibrazioni veloci, energie istantanee e da tutta una serie di grandezze inaccessibili all'esperienza, e il reame del mondo macroscopico, dotato di 'significato fisico', accessibile all'esperienza e alla misura, caratterizzato da valori medi e variazioni lente. A questo proposito è qui necessario anticipare due considerazioni di cui farò uso in seguito e che esprimono un carattere profondo dell'approccio di Planck.

In primo luogo, Planck usa, qui come in altri luoghi, la retorica del 'significato fisico'. Spesso egli giustifica alcune delle sue scelte più delicate sulla base di questa condizione estremamente sfuggente che non fonda

---

<sup>14</sup> Nel caso della radiazione termica le armoniche basse portano un'energia trascurabile in quanto quasi tutta l'energia si accumula sulle armoniche alte; ne consegue che  $n$  è un numero grande. Questo risultato era già stato stabilito da Wien a partire dagli esperimenti di Hertz sul comportamento della radiazione che attraversa un reticolo (Wien 1893a).

nè specifica mai completamente. La nozione di significato fisico serve a diminuire il livello apparente di arbitrarietà della teoria e a richiamare il supporto sperimentale, ma in ultima analisi non è mai un concetto chiaro.

In secondo luogo, la distinzione fra macro- e microlivello apre la porta a nuovi spazi di manovra concettuali. L'unico livello rispetto al quale abbiamo delle limitazioni è quello macroscopico, sul quale possediamo informazioni empiriche. Ma il livello microscopico è inaccessibile e pertanto aperto ad ogni assunzione nella misura in cui le conseguenze macroscopiche sono rispettate. Lo spazio concettuale del microlivello e la valutazione delle ipotesi a partire dalle loro conseguenze saranno, come vedremo presto, due elementi essenziali della riorganizzazione del programma di Planck che si concretizzerà nell'introduzione dell'ipotesi della radiazione naturale.

L'intensità di radiazione  $J$  è una quantità misurabile che cambia lentamente nel tempo. Il primo termine della serie di Fourier (2.37) fornisce la somma delle singole intensità di radiazione associate ad ogni componente della radiazione, ossia il risultato che si ottiene dall'applicazione del teorema di Parseval. La seconda sommatoria, invece, combina in modo diverso tutte le onde parziali di cui consiste la radiazione e fornisce quindi una misura di come l'intensità  $J$  varia in punti diversi della cavità. In altri termini la seconda sommatoria esprime le fluttuazioni dell'intensità nella cavità.

La serie di Fourier che rappresenta l'intensità di radiazione può essere costituita in modi diversi e ciò ha importanti conseguenze sull'intensità stessa. Ad esempio, potrebbe accadere che la serie non contenga tutte le possibili armoniche, ma solo alcune di esse o anche soltanto una. Ciò significherebbe che l'intensità è quasi totalmente allocata su una sola onda parziale o su alcune onde parziali disposte nella serie secondo una qualche legge regolare. Si avrebbe pertanto una sorta di 'distribuzione ordinata' dell'intensità rispetto alle onde che riempiono la cavità. Questa situazione è definita da Planck come un stato 'sintonizzato' o 'modulato' del sistema. Si tratta di un analogo elettromagnetico di una disposizione ordinata di molte particelle in un modello cinetico. Intuitivamente, la conseguenza è che il campo primario sarebbe capace di interagire solo con una classe specifica di oscillatori a causa della sua struttura regolare. Il campo è detto 'non modulato' se l'intensità è invece distribuita più o meno uniformemente sulle possibili onde parziali, senza buchi o regolarità evidenti. Si tratta chiaramente di un'assunzione sul 'disordine' dello stato iniziale del sistema la cui importanza diverrà chiara con l'introduzione dell'oscillatore nella cavità

vuota.

Si noti anche il ruolo delle ampiezze  $A, B$ , le quali misurano l'entità delle fluttuazioni dell'intensità, ma sono a loro volta funzioni periodiche. Di conseguenza, possono interferire e la loro interferenza può essere costruttiva o distruttiva a seconda del segno delle funzioni trigonometriche, dei valori delle ampiezze del campo per ogni componente e delle costanti di fase. In particolare, proprio perché Planck ha sistemato in modo molto particolare i termini misti, ne segue che l'interferenza dipende dalla mutua interferenza di armoniche successive nella serie di Fourier. Si avrà allora un'interferenza costruttiva soltanto se le armoniche successive sono sistemate in un particolare ordine: il processo elettromagnetico risultante viene detto 'ordinato'. Se invece non si sceglie accuratamente la disposizione delle armoniche successive, ma la si lascia, per così dire, al caso, ne segue che in generale i termini della serie si cancellano l'uno l'altro e l'intensità totale risulta uguale al solo primo termine che esprime la somma delle intensità delle singole componenti. Anche in questo caso ci troviamo di fronte alla distinzione fra una situazione di disordine e una di ordine. Per ottenere delle rilevanti fluttuazioni si deve intervenire nella disposizione delle componenti e creare uno stato opportunamente ordinato. In condizioni di 'sparpagliamento' delle componenti, invece, l'intensità non presenta fluttuazioni di rilievo e il processo è 'disordinato' e stazionario.<sup>15</sup> Planck, tuttavia, non fornisce alcuna prova formale a sostegno di queste sue considerazioni, ma le presenta come se fossero 'intuitivamente' comprensibili.

Se la cavità contiene soltanto radiazione libera lo stato iniziale permarrà indefinitamente, con le onde che oscilleranno in modo perpetuo fra le pareti e il centro. Planck prova pertanto a inserire un oscillatore nel centro della cavità per studiare come esso cambia il processo elettromagnetico. Ovviamente, il cambiamento riguarderà ciò che accade nel punto di singolarità centrale. Il vettore di Hertz complessivo del processo  $F = F^{(p)} + F^{(s)}$  è la somma di onda primaria e onda secondaria, quest'ultima legata all'azione dell'oscillatore.<sup>16</sup>

<sup>15</sup> Planck sottolinea che queste considerazioni valgono solo per un certo tempo, poiché anche se in generale le fluttuazioni sono molto piccole, esiste sempre un tempo in cui il loro effetto non può più essere trascurato. La teoria di Planck deve quindi essere intesa come limitata a intervalli temporali inferiori.

<sup>16</sup> Nella seconda parte della Pentalogia, come vedremo, Planck abbandonerà la dicitura 'primaria' e 'secondaria' e in generale l'approccio basato sul potenziale. Mantengo temporaneamente questa fraseologia per aderenza al testo storico.

Si deve qui notare un punto storiografico di una certa rilevanza: Planck sottolinea che l'onda primaria può essere o un'onda piana, come nelle precedenti comunicazioni, oppure un'onda sferica, mentre l'onda secondaria è sempre sferica. La scelta fra i due casi è del tutto irrilevante per quel che concerne il processo vicino all'oscillatore. Infatti le soluzioni sferiche delle equazioni di Maxwell forniscono comunque solo una componente elettrica non nulla nelle vicinanze della singolarità, quindi l'effetto dell'onda piana è uguale a quella di un'onda sferica che si propaga lungo l'asse di quella componente. Da questo punto di vista, la rappresentazione intuitiva del modello planckiano di irreversibilità secondo cui l'azione dell'oscillatore è irreversibile perché diffonde nello spazio un'onda piana (Kuhn 1978, Darrigol 1992) è solo parzialmente adeguato. In realtà il tipo di onda che interagisce con l'oscillatore è irrilevante, l'irreversibilità che Planck ha in mente è molto più complessa e sottile: ha a che fare con le strutture formali del processo e consiste nella cancellazione delle disuniformità spaziali del campo.

I precedenti risultati consentono immediatamente a Planck di scrivere i vettori di Hertz per il campo primario e secondario:

$$F^{(p)} = \frac{1}{r} \left[ \phi \left( t - \frac{r}{c} \right) - \phi \left( t + \frac{r}{c} \right) \right] \quad F^{(s)} = \frac{1}{r} f \left( t - \frac{r}{c} \right) \quad (2.38)$$

dove  $f$  è il momento elettrico dell'oscillatore. Il processo complessivo è allora descritto da:

$$F = \frac{1}{r} \left[ \phi \left( t - \frac{r}{c} \right) + f \left( t - \frac{r}{c} \right) - \phi \left( t + \frac{r}{c} \right) \right] \quad (2.39)$$

Poiché il vettore deve rimanere finito e continuo, possiamo nuovamente effettuare una espansione di Taylor nel punto di singolarità e dalla teoria generale dell'oscillatore segue che:

$$\begin{aligned} Kf + L\ddot{f} - \frac{2}{3c^3} \ddot{f} &= Z_0^{(p)} \\ &= \frac{4}{3c^3} \ddot{\phi} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Questa equazione descrive lo stato del processo nel punto di singolarità  $r=0$ . L'energia dell'oscillatore smorzato è, come noto:



$$E = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \dot{f}^2 \quad (2.41)$$

e il suo periodo naturale è  $\tau_0 = \lambda_0/c$ . Le condizioni al contorno sulla superficie della cavità sono immutate,  $F_R = 0$ , da cui segue la condizione fondamentale del processo:

$$\phi(t+T) = \phi(t) + f(t) \quad (2.42)$$

Il problema della cavità con oscillatore al centro è quindi completamente definito dalle equazioni di Maxwell, dall'equazione dell'oscillatore e dalle nuove condizioni al contorno:

$$\begin{aligned} r=0, \quad Kf + L\ddot{f} - \frac{2}{3c^3} \ddot{f} &= \frac{4}{3c^3} \ddot{\phi} \\ r=R, \quad \phi(t+T) &= \phi(t) + f(t) \end{aligned}$$

Queste condizioni differiscono in modo essenziale da quelle per la cavità vuota. Nelle vicinanze dell'oscillatore la condizione di finitezza e continuità del potenziale  $\phi$  fornisce le relazioni:

$$f(0) = \phi(T) - \phi(t), \quad f'(0) = \phi'(T) - \phi'(t) \quad (2.43)$$

A questo punto la procedura di soluzione di questo problema elettromagnetico è completamente standard. Planck cerca le soluzioni periodiche di tipo  $\phi(t) = e^{2\pi k t i/T}$  e  $f(t) = a e^{2\pi k t i/T}$ , dove  $k$  è una costante reale e  $a$  un'ampiezza complessa. Sostituendo nell'equazione dell'oscillatore e applicando la condizione (2.42), le soluzioni divengono:

$$\phi(t) = D \cos\left(\frac{2\pi k t}{T} - \theta\right) \quad (2.44)$$

$$f(t) = -2D \sin \pi k \sin\left(\frac{2\pi k t}{T} + \pi k - \theta\right) \quad (2.45)$$

dove  $\theta$  è un'opportuna costante di fase. Queste equazioni rappresentano una soluzione completa del problema in quanto consentono di calcolare le componenti del campo elettromagnetico sia vicino all'oscillatore che in ogni punto della cavità. Planck passa quindi a dimostrare che il processo di

trasformazione del campo elettromagnetico per l'azione di un oscillatore è un processo irreversibile.

In primo luogo Planck mostra che se si sostituisce  $t$  con  $-t$  nelle soluzioni, la condizione generale (2.42) non è più soddisfatta, perciò le nuove equazioni non sono più soluzioni ammissibili del problema. Questo argomento rappresenta, dal punto di vista di Planck, la prova più convincente dell'inapplicabilità del reverse temporale al processo elettromagnetico in questione.

In secondo luogo Planck studia più da vicino le caratteristiche delle soluzioni periodiche, in particolare le caratteristiche dell'indice  $k$  che fissa la serie armonica. Come è usuale, si assume che le dimensioni lineari dell'oscillatore siano piccole rispetto alla lunghezza d'onda in modo che non sia necessario fissare il tempo iniziale in cui si considera la vibrazione. Da ciò ne consegue che solo i valori grandi di  $k$ , ossia le armoniche alte, devono essere tenuti in considerazione. Inoltre ogni numero  $k$  sta fra due interi vicini, quindi si può parlare di  $k_n - n + \epsilon_n$ , con  $0 \leq \epsilon \leq 1$ . Studiando la sovrapposizione delle onde parziali:

$$\phi(t) = \sum_n D_n \cos\left(\frac{2\pi k_n t}{T} - \theta_n\right) \quad (2.46)$$

$$f(t) = -2 \sum_n D_n \sin \pi k_n \sin\left(\frac{2\pi k_n t}{T} + \pi k_n - \theta_n\right) \quad (2.47)$$

Planck giunge al seguente risultato: poiché il momento elettrico ha un'ampiezza sinusoidale, si avrà una risposta solo per i  $k_n$  diversi da un intero, ossia solo quando  $\epsilon_n \neq 0, 1$ . Questi sono i casi di risonanza che abbiamo già visto in precedenza. Questo risultato è importante per preparare la discussione sull'obiezione di ricorrenza che Boltzmann aveva mosso alla teoria di Planck. Egli mostra infatti che esiste una relazione fra il tempo di ricorrenza e i valori  $k_n$ : tanto più grande è il più piccolo indice armonico, tanto maggiore è il tempo di ricorrenza. Se si estende questa relazione a tutte le componenti armoniche, ne segue che gli indici  $k_n$  stanno fra loro in una serie di proporzioni multiple. Da un'elementare legge aritmetica deriva che ogni componente aggiuntivo alla proporzione incrementa il valore nel numero più piccolo che soddisfa questa proporzione e, di conseguenza, incrementa il tempo di ricorrenza. A ciò segue la non sorprendente conclusione di Planck: se la radiazione contiene molte componenti e queste sono disposte nella serie armonica in modo irregolare, senza una legge fissa e semplice, il

tempo di ricorrenza diviene rapidamente molto grande. Questo argomento di Planck collega le precedenti riflessioni sul disordine della radiazione con il tempo di ricorrenza: se il campo non è modulato il tempo di ricorrenza diviene rapidamente così grande che può essere trascurato.

Infine, Planck affronta la questione della stazionarietà dello stato finale del campo. L'intensità di radiazione per il processo di interazione fra campo e oscillatore è:

$$J = \frac{1}{2} \sum_n C_n^2 + \sum_a A_a \sin \frac{2\pi a}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) + B_a \cos \frac{2\pi a}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) \quad (2.48)$$

$$A_a = \sum_n C_{n+a} C_n \sin \left( \frac{2\pi \Delta}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) + \eta_{n+a} - \eta_n \right)$$

$$B_a = \sum_n C_{n+a} C_n \cos \left( \frac{2\pi \Delta}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) + \eta_{n+a} - \eta_n \right)$$

dove  $\Delta = a - (k_{n+a} - k_n)$  e  $\eta$  è una nuova costante di fase che tiene conto dell'effetto dell'oscillatore. Il termine  $\Delta$  è il contributo alle fluttuazioni dell'intensità dovuto all'azione dell'oscillatore. Planck sottolinea che, come era da aspettarsi, la risposta dell'oscillatore è tanto più grande quanto più la frequenza della componente è vicina alla frequenza caratteristica dell'oscillatore. A questo punto l'argomento di Planck per illustrare l'effetto a lungo termine sul campo dovuto all'oscillatore diviene improvvisamente molto qualitativo e a tratti del tutto oscuro. Ciò è dovuto al fatto che, benché Planck avesse un'idea abbastanza precisa del tipo di irreversibilità che poteva aspettarsi, non aveva ancora in mano una derivazione completa del processo a lungo termine.

In effetti Planck propone una definizione piuttosto precisa di stazionarietà: un processo è stazionario quando le fluttuazioni dell'intensità si cancellano reciprocamente. Se la radiazione è modulata, i termini di fluttuazione rimarranno costanti in quanto le differenze delle fasi saranno conservate. Ma se si assume che la radiazione non sia modulata, allora nell'intensità ci saranno molte componenti armoniche e le loro fasi saranno disposte in modo irregolare. Nell'equazione (2.48) per l'intensità  $J$  i termini di fluttuazione  $A, B$  contengono quantità che variano con il tempo e sono dovute alla risposta dell'oscillatore alla sollecitazione del campo. Planck sostiene quindi che anche se le fluttuazioni sono inizialmente forti

(campo ordinato) questi termini tendono progressivamente a compensarsi reciprocamente. L'effetto dell'oscillatore sul lungo periodo è quello di cancellare le fluttuazioni nell'intensità di radiazione e di rendere il processo stazionario. In altri termini, l'intensità non cambierà molto in punti diversi e in tempi diversi in quanto il primo termine della serie di Fourier (2.48) tenderà a dominare.

Questo è, qualitativamente, l'effetto irreversibile dell'oscillatore sul campo: l'oscillatore ha un effetto equilibrante rispetto alle fluttuazioni iniziali dell'intensità di radiazione. In questo modo Planck pensava di aver completamente rigettato le obiezioni di Boltzmann. Aveva dovuto ammettere una certa ricorrenza — che è una conseguenza del carattere 'meccanico' del processo — ma l'aveva poi relegata negli eventi trascurabili. Ma soprattutto, aveva chiaramente definito la struttura del suo 'primo argomento' per l'irreversibilità: il reverse temporale del processo non è ammissibile semplicemente perché non è una soluzione accettabile del problema elettromagnetico definito dalle equazioni di Maxwell e da opportune condizioni al contorno.

### 2.4.2 *L'obiezione mortale*

Boltzmann non la pensava così. Il suo terzo intervento (Boltzmann 1898a, 1909, III, 622-628), che nel titolo sottolinea sarcasticamente il carattere 'presunto' dei processi irreversibili, vibra contro il progetto di Planck un colpo definitivo. Boltzmann inizia sottolineando l'ingegnosità della procedura di Planck: in effetti l'introduzione del concetto di intensità di radiazione (una quantità del campo che varia lentamente), le tecniche per manipolarla, le condizioni al contorno, tutte queste sono interessanti innovazioni formali. Ma non cambiano lo stato delle cose. Boltzmann mostra infatti che il reverse temporale che Planck ha formulato ed eliminato è una svista completa.

Perché? L'argomento di Boltzmann si svolge nel modo seguente. È pacifico che la costruzione del reverse temporale richieda di cambiare  $t$  in  $-t$ ; se usiamo il pedice  $u$  per indicare tale reverse, allora in generale  $F_u(t, r) = F(-t, r)$ . Se ora usiamo l'equazione (2.39) di Planck si ottiene:

$$\phi_u(\omega) = -\phi(-\omega) - f(\omega) \quad (2.49)$$

Questa equazione mostra che il reverse dell'onda primaria dipende dal momento elettrico dell'oscillatore, vale a dire da un parametro che definisce l'onda secondaria. Planck aveva argomentato che sostituendo  $t$  con  $-t$  nelle equazioni (2.44) and (2.45), si ottenevano due espressioni per  $\phi(t)$  e  $f(t)$  che non soddisfano le condizioni al contorno. Ma in realtà, nota Boltzmann, il reverse proposto da Planck non si conforma affatto alla definizione generale di reverse temporale data in precedenza: in altre parole, non soddisfa affatto l'equazione (2.49). Ne consegue che le equazioni di Planck non sono il reverse corretto del processo originale. Per ottenere quest'ultimo l'espressione per  $\phi(t)$  dovrebbe essere sostituita da:

$$\phi_u(t) = -D \cos\left(\frac{2\pi k t}{T} + \theta\right) - 2D \sin(\pi k) \sin\left(\frac{2\pi k t}{T} - \pi k + \theta\right) \quad (2.50)$$

È molto facile mostrare che il processo che si ottiene usando  $\phi_u(t)$  e il valore di  $f_u(t)$  originariamente dato da Planck soddisfa le condizioni al contorno ed è quindi un processo fisicamente possibile quanto quello originario. Il cuore dell'argomento di Boltzmann è il seguente: nella teoria di Planck l'accoppiamento fra oscillatore e campo è considerato in modo così generale e astratto che il comportamento del campo nelle immediate vicinanze dell'oscillatore dipende solo dallo stato vibrazionale di quest'ultimo che, come noto, è invariante per inversione temporale.

Questa obiezione di Boltzmann aveva completamente spazzato via il 'primo argomento' per l'irreversibilità. Non solo il fisico austriaco aveva mostrato che l'argomento di Planck poggiava su un clamoroso errore, ma aveva anche mostrato in modo generale e inoppugnabile che la natura stessa del processo definito da Planck ammetteva il reverse temporale come soluzione. La speranza di risolvere la questione dell'irreversibilità costruendo un opportuno problema elettromagnetico era sfumata per sempre. La riorganizzazione delle macerie della teoria non sarebbe stata semplice. E, d'altra parte, non sarebbe neppure stata la prima.

## 2.5 La riorganizzazione del programma di Planck

L'originale argomento planckiano per l'irreversibilità era uscito decisamente male dalla disputa con Boltzmann. In realtà sembrava rimasto ben

poco da salvare e che fosse piuttosto necessario un radicale cambiamento di strategia. D'altra parte, Boltzmann non aveva lasciato dietro di sé solo distruzione. Le sue critiche suggerivano anche possibili vie d'uscita di cui Planck fece tesoro nella seconda parte della Pentalogia. Benché l'influenza di Boltzmann sia decisiva, è importante ricordare che Planck non si convertì all'uso di argomenti statistici nel corso di una tormentata notte di ripensamenti. Il percorso che conduce a dicembre 1900 è lungo e graduale, ragion per cui, almeno a questo punto, è necessario non sopravvalutare l'impatto della prospettiva di Boltzmann. I primi tentativi di Planck furono indirizzati ad adattare — più che a rivoluzionare — il suo programma. In particolare, il ruolo epistemologico che le assunzioni statistiche dovevano giocare rimase immutato. Anzi, Planck reinterpretò lo stesso concetto boltzmanniano di disordine molecolare alla luce della sua concezione della statistica.<sup>17</sup>

## ***2.5.1 Costruire sulle macerie: La quarta comunicazione***

### **2.5.1.1 Una nuova idea**

Se prescindiamo per un momento dai tecnicismi e dai formalismi, è facile rendersi conto che il nucleo del primo argomento di Planck poggia sulla convinzione che il reverse temporale del processo di interazione oscillatore-campo non è una soluzione ammissibile del problema elettromagnetico costituito dalle equazioni di Maxwell e da opportune condizioni al contorno. Se questo argomento fosse stato valido, l'irreversibilità sarebbe derivata semplicemente dalla differenza fra il campo primario e il campo secondario. La critica di Boltzmann mostrava invece che se una

---

<sup>17</sup> La storiografia classica, soprattutto sulla scorta di Kuhn, ha spesso considerato la seconda parte della Pentalogia come una svolta radicale in cui Planck avrebbe adottato una versione elettromagnetica del caos molecolare. Questa tesi fortemente discontinuista è stata recentemente criticata in favore di una maggiore unità fra le due parti della teoria di Planck (Seth 2010, 119-126). Tuttavia, l'interpretazione continuista di Suman Seth ha la tendenza a leggere troppo facilmente le assunzioni di disordine che Planck introduce nella prima parte, alla luce dell'ipotesi della radiazione naturale. La mia proposta è quella di considerare la seconda parte della Pentalogia come una riorganizzazione di materiale che Planck aveva già sviluppato e un'integrazione con le idee proposte da Boltzmann.

transizione da uno stato del campo ad un altro è fisicamente ammissibile, allora lo è anche il suo reverse temporale. Di conseguenza, non esiste alcun modo di provare l'irreversibilità modificando solo il campo nella sua interezza, esattamente come non vi è alcun modo di provare il comportamento irreversibile di un gas esaminando meramente la sequenza delle velocità assegnate ad ogni molecola.

Nella quarta comunicazione della Pentalogia (Planck 1898, 1958, I, 532-559), Planck cambia decisamente strada e cerca di arrivare alla prova dell'irreversibilità affidandosi soprattutto al concetto di entropia. Uno dei suggerimenti impliciti nella critica di Boltzmann era la necessità di una qualche assunzione speciale che regolasse l'accoppiamento fra oscillatore e onda primaria. Era proprio lì, nel meccanismo di interazione, che andava introdotta l'asimmetria, così come Boltzmann aveva fatto in teoria dei gas con la *Stosszahlansatz* e con il disordine molecolare. Planck voleva tuttavia evitare di concedere troppo ai sostenitori della termodinamica statistica. Il suo nuovo argomento, pertanto, si basava su una chiara e semplice idea: introdurre un'assunzione abbastanza forte da poter derivare da essa quasi immediatamente un'equazione di evoluzione temporale del campo durante l'interazione con l'oscillatore. A questo punto sarebbe stato sufficiente introdurre un'opportuna funzione di entropia e dimostrare che essa deve aumentare monotonicamente, o al più rimanere costante, per concludere vittoriosamente l'argomento. Certo, era una via pericolosamente vicina al baratro del teorema-*H*, ma una via ancora accettabile se la nuova ipotesi e la funzione di entropia fossero state passibili di una lettura non marcatamente statistica.

Nonostante il quarto articolo della Pentalogia veda la luce molti mesi dopo il terzo (viene presentato all'Accademia il 7 luglio 1898) e abbia una struttura chiaramente diversa, Planck mantiene la numerazione progressiva delle sezioni e delle equazioni. Nel far ciò egli cerca di sottolineare una sorta di continuità con il lavoro precedente, quasi a negare rilevanza alle obiezioni di Boltzmann. Un altro elemento che rimane centrale nella seconda parte è l'enfasi sull'intensità della radiazione  $J(t)$  come concetto chiave della teoria. Planck anzi introduce l'intensità secondaria  $J'(t)$  che deriva dall'interazione con l'oscillatore. La variazione dell'energia dell'oscillatore nell'unità di tempo è data dalla differenza fra lo stato del campo prima e dopo l'interazione:

$$\frac{dU}{dt} = J(t) - J'(t) \quad (2.51)$$

Al fine di scrivere  $J(t)$  e  $J'(t)$  in forma di serie di Fourier, Planck opera alcune interessanti manipolazioni sui simboli  $k_n, \Delta$  che egli aveva già introdotto nell'articolo precedente. Lo scopo è quello di mettere in evidenza una relazione fra il numero d'onda delle armoniche  $n$  e il numero d'onda  $n_0 = T/\tau_0$  che invece rappresenta la frequenza naturale dell'oscillatore.<sup>18</sup> Planck si prende quindi la pena di derivare l'equazione che definisce il generico  $k_{n+a}$ :

$$\cot \pi k_{n+a} = \frac{2\pi(n+a-n_0)}{\sigma n_0} \quad a = 0, 1, \dots \quad (2.52)$$

in cui  $\sigma$  rappresenta, come sempre, la costante logaritmica di smorzamento. Introducendo un nuovo parametro  $\gamma$  definito da  $\Delta = a\gamma$ , si ottiene:

$$\gamma = \frac{2}{\sigma n_0(1 + \cot^2 \pi k_n)} \quad (2.53)$$

Il massimo di  $\gamma$  si ha quando  $n = n_0$ , quindi  $\gamma$  misura la distanza di ogni componente dalla frequenza di risonanza. In questo modo Planck compatta tutti i parametri rilevanti (frequenza di risonanza, costante di smorzamento) in un'unica serie di grandezze. A questo punto è possibile esprimere le intensità primaria e secondaria in serie di Fourier. La primaria risulta essere:

$$J\left(t + \frac{r}{c}\right) = \frac{B_0}{2} + \sum_a \left[ A_a \sin \frac{2\pi a}{T} \left(t + \frac{r}{c}\right) + B_a \cos \frac{2\pi a}{T} \left(t + \frac{r}{c}\right) \right] \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} B_0 &= \sum_n C_n^2 \\ A_a &= \sum_n C_{n+a} C_n \sin \left( \frac{2\pi a \gamma}{T} \left(t + \frac{r}{c}\right) + \theta_{n+a} - \theta_n \right) \\ B_a &= \sum_n C_{n+a} C_n \cos \left( \frac{2\pi a \gamma}{T} \left(t + \frac{r}{c}\right) + \theta_{n+a} - \theta_n \right) \end{aligned}$$

mentre la secondaria è:

---

<sup>18</sup> Si ricordi che frequenza e numero d'onda sono legate dalla relazione  $\nu = n/T$ , dove  $T$  è il periodo.



$$J'\left(t - \frac{r}{c}\right) = \frac{B'_0}{2} + \sum_a \left[ A'_a \sin \frac{2\pi a}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) + B'_a \cos \frac{2\pi a}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) \right] \quad (2.55)$$

$$B'_0 = \sum_n C_n^2$$

$$A'_a = \sum_n C_{n+a} C_n \sin \left( \frac{2\pi a \gamma}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) + \theta_{n+a} - \theta_n + 2\pi a \gamma \right)$$

$$B'_a = \sum_n C_{n+a} C_n \cos \left( \frac{2\pi a \gamma}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) + \theta_{n+a} - \theta_n + 2\pi a \gamma \right)$$

Planck nota ora un punto importante. Le ampiezze che compaiono nelle serie, ossia i coefficienti di Fourier  $A_a, B_a, A'_a, B'_a$ , sono anch'esse funzioni periodiche o quasi periodiche e dipendono dal parametro  $\gamma$ . Questo parametro è tuttavia un numero molto piccolo ed è sensibile alla frequenza di risonanza dell'oscillatore attraverso la sua dipendenza da  $n_0$ . In altri termini, i coefficienti di Fourier, che esprimono le fluttuazioni dell'intensità, varieranno molto poco ad eccezione delle componenti dell'intensità che sono risonanti con l'oscillatore. Questo è, in forma più elaborata, il meccanismo di azione dell'oscillatore sul campo cui Planck aveva alluso in conclusione del terzo articolo. Per mostrare qual è effettivamente l'azione dell'oscillatore sull'intensità, Planck deve diventare più esplicito sul processo di mutua interazione. In primo luogo egli esprime l'energia dell'oscillatore in serie di Fourier:

$$U = \frac{b_0}{2} + \sum_a a_a \sin \frac{2\pi a t}{T} + b_a \cos \frac{2\pi a t}{T} \quad (2.56)$$

$$b_0 = T \sum_n C_n^2 \gamma$$

$$a_a = T \sum_n C_{n+a} C_n \gamma \sin \left( \frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n + \pi a \gamma \right)$$

$$b_a = T \sum_n C_{n+a} C_n \gamma \cos \left( \frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n + \pi a \gamma \right)$$

I coefficienti di Fourier dell'energia dipendono dalle ampiezze e fasi del campo complessivo  $(C, \theta)$ . Planck è tuttavia interessato solo all'intera-

zione per risonanza con certe componenti del campo, quindi è necessario esprimere le ampiezze e le fasi del campo in funzione dei coefficienti di Fourier dell'intensità alla frequenza di risonanza. In altri termini, abbiamo bisogno di conoscere le singole ampiezze e fasi del campo (che sono a tutti gli effetti parametri microscopici che variano rapidamente) al fine di accoppiarle con l'oscillatore e derivare da ciò un'equazione generale di evoluzione del sistema oscillatore-campo. Per far ciò, il primo passo consiste nell'effettuare una decomposizione spettrale dell'intensità in modo da trovare un'espressione per l'intensità di radiazione associata alla singola componente risonante con l'oscillatore.

### 2.5.1.2 L'oscillatore analizzante

A prima vista c'è un modo ovvio di risolvere la questione: è sufficiente prendere l'intensità associata alla componente della serie di Fourier che corrisponde alla frequenza di risonanza. In realtà già abbiamo una forma spettrale per l'intensità, l'equazione (2.54), quindi cosa ci può essere di più naturale che usare la frequenza opportuna di quella decomposizione. Invece Planck qui propone una mossa sorprendente che si rivelerà fondamentale per l'intero argomento e per la successiva introduzione dell'ipotesi della radiazione naturale: egli afferma che la componente dell'intensità che interagisce con un oscillatore è quella derivante da una 'misurazione' del campo mediante un nuovo concetto, quello di 'oscillatore analizzante'.

Ma procediamo con ordine. L'oscillatore analizzante è un oscillatore la cui costante di smorzamento è supposta al tempo stesso abbastanza piccola da restringere adeguatamente lo spettro di frequenze a cui risponde e abbastanza grande da fermare le oscillazioni immediatamente dopo l'interazione.<sup>19</sup> Detta  $\rho$  la costante logaritmica di smorzamento di questo oscillatore, si ha che  $\sigma \ll \rho \ll 1$ . A questo punto l'interazione si svolge in modo completamente identico a quella di un oscillatore ordinario, con le quantità  $k_n, \gamma$  rimpiazzate da  $h_n, \delta$  con analogo risultato. Se  $\nu_0$  è la frequenza caratteristica dell'oscillatore e  $n_0$  il corrispondente numero d'onda, si ha:

---

<sup>19</sup> Questa seconda condizione è particolarmente interessante: in questo modo il comportamento dell'oscillatore dipende solo dall'interazione istantanea con il campo, ma non dalla sua storia precedente.

$$\cot \pi h_n = \frac{2\pi(n-n_0)}{\rho n_0}, \quad \delta = \frac{2}{\rho n_0(1+\cot^2 \pi h_n)} \quad (2.57)$$

con le condizioni  $\sum_n \delta = 1$ ,  $\sum_n \delta^2 = 1/\rho n_1$ . La procedura è quella che conosciamo già: si esprime l'onda primaria (campo senza oscillatore), si esprime il momento di dipolo dell'oscillatore, li si fa interagire e si ottiene l'energia dell'oscillatore in una forma ovviamente molto simile all'equazione (2.56), ottenuta secondo la stessa procedura. Ora, Planck assume che questa energia sia la componente spettrale del campo a frequenza  $\nu_0$ . In serie di Fourier, questa diviene:

$$J_0(t) = \frac{\mathbf{B}_0^0}{2} + \sum_a \mathbf{A}_a^0 \sin \frac{2\pi a t}{T} + \mathbf{B}_a^0 \cos \frac{2\pi a t}{T} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_0^0 &= T \sum_n C_n^2 \delta_0 \\ \mathbf{A}_a^0 &= T \sum_n C_{n+a} C_n \delta_0 \sin \left( \frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n \right) \\ \mathbf{B}_a^0 &= T \sum_n C_{n+a} C_n \delta_0 \cos \left( \frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n \right) \end{aligned}$$

Di conseguenza, questa equazione rappresenta la componente di intensità dell'onda primaria che interagisce con il nostro oscillatore originario. Da questa si può calcolare l'intensità dell'onda secondaria la quale altro non è che quella ottenuta aggiungendo il contributo dovuto al momento di dipolo:

$$J'_0(t) = \frac{\mathbf{B}'_0{}^0}{2} + \sum_a \mathbf{A}'_a{}^0 \sin \frac{2\pi a t}{T} + \mathbf{B}'_a{}^0 \cos \frac{2\pi a t}{T} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}'_0{}^0 &= T \sum_n C_n^2 \delta_0 = \mathbf{B}_0^0 \\ \mathbf{A}'_a{}^0 &= T \sum_n C_{n+a} C_n \delta_0 \sin \left( \frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n + 2\pi a \gamma \right) \\ \mathbf{B}'_a{}^0 &= T \sum_n C_{n+a} C_n \delta_0 \cos \left( \frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n + 2\pi a \gamma \right) \end{aligned}$$

A questo punto Planck cerca di rispondere alla domanda da cui era partito: è possibile stabilire una relazione fra i coefficienti di Fourier dell'energia dell'oscillatore, ossia l'equazione (2.56), e quelli che compaiono nell'onda primaria ottenuta dall'applicazione dell'oscillatore analizzante, ossia l'equazione (2.58)?

### 2.5.1.3 La radiazione naturale

Qui sta il punto: non è possibile stabilire una tale relazione in modo univoco. Infatti dall'equazione (2.58) risulta chiaro che i coefficienti di Fourier contengono una sommatoria delle ampiezze e fasi dell'intensità totale, vale a dire che ogni singola componente dell'intensità originaria  $J(t)$  concorre a definire  $J_0(t)$ . Di conseguenza, anche se i coefficienti di Fourier di  $J_0(t)$  sono misurabili, *da essi non è possibile risalire in modo univoco alle ampiezze e fasi del campo*. Posto in termini di micro- e macrolivello: non esiste un modo univoco per stabilire i parametri microscopici del campo (ampiezze e fasi) conoscendone una grandezza macroscopica e misurabile ( $J_0$ ).

Ad esempio, se si introducono dei coefficienti che esprimono la differenza fra i termini misurabili  $\mathbf{B}_0^0, \mathbf{A}_a^0, \mathbf{B}_a^0$  e le singole ampiezze e frequenze del campo:

$$\begin{aligned}\eta_n &= C_n^2 - \frac{\mathbf{B}_0^0}{T} \\ \xi_{n,a} &= C_{n+a} C_n \sin\left(\frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n\right) - \frac{\mathbf{A}_a^0}{T} \\ \eta_{n,a} &= C_{n+a} C_n \cos\left(\frac{2\pi a \gamma t}{T} + \theta_{n+a} - \theta_n\right) - \frac{\mathbf{B}_a^0}{T}\end{aligned}$$

si può solamente concludere che:

$$\sum_n \eta_n \delta_0 = 0, \quad \sum_n \xi_{n,a} \delta_0 = 0, \quad \sum_n \eta_{n,a} \delta_0 = 0 \quad (2.60)$$

ma non si può dire nulla sui valori singoli. Se poi si cerca di mettere questi coefficienti in relazione con i termini di Fourier dell'energia dell'oscillatore

si trova:<sup>20</sup>

$$\begin{aligned}
 b_0 &= \mathbf{B}_0^0 + T \sum_n \eta_n \gamma \\
 a_a &= \mathbf{A}_a^0 + \frac{\pi a}{\sigma n_0} \mathbf{B}_a^0 + T \sum_n \xi_{n,a} \gamma + T \pi a \sum_n \eta_{n,a} \gamma^2 \\
 b_a &= \mathbf{B}_a^0 - \frac{\pi a}{\sigma n_0} \mathbf{A}_a^0 + T \sum_n \eta_{n,a} \gamma - T \pi a \sum_n \xi_{n,a} \gamma^2
 \end{aligned}$$

È perciò impossibile costruire una relazione fra i coefficienti di Fourier dell'oscillatore e i parametri microscopici del campo senza introdurre una nuova assunzione sulla distribuzione di questi ultimi. Per Planck la più semplice assunzione possibile è:

$$\sum_n \eta_n \gamma_0 = \sum_n \xi_{n,a} \gamma_0 = \sum_n \eta_{n,a} \gamma_0 = \sum_n \xi_{n,a} \gamma_0^2 = \sum_n \eta_{n,a} \gamma_0^2 = 0 \quad (2.61)$$

L'equazione (2.61) rappresenta l'espressione formale dell'ipotesi della *radiazione naturale* (NRH). Questa ipotesi è la chiave del nuovo argomento di Planck, ma prima di commentarla estesamente, vediamo quali conseguenze Planck trae da essa. Con la NRH si può immediatamente ricavare una serie di relazioni fra i coefficienti di Fourier dell'energia dell'oscillatore e le quantità misurabili  $\mathbf{B}_0^0, \mathbf{A}_a^0, \mathbf{B}_a^0$ :

$$\begin{aligned}
 b_0 &= \mathbf{B}_0^0 \\
 a_a &= \mathbf{A}_a^0 + \frac{\pi a}{\sigma n_0} \mathbf{B}_a^0 \\
 b_a &= \mathbf{B}_a^0 - \frac{\pi a}{\sigma n_0} \mathbf{A}_a^0
 \end{aligned}$$

Questa possibilità è garantita dal fatto che abbiamo sostanzialmente eliminato ogni dipendenza dalle singole ampiezze e fasi: abbiamo implicitamente assunto che i parametri microscopici si comportino come quelli macroscopici e possano quindi essere rimpiazzati da essi. Ora l'e-

---

<sup>20</sup> Si tiene conto del fatto che  $\gamma$  è un numero piccolo.

nergia dell'oscillatore è direttamente legata all'intensità della radiazione (nella componente che interagisce con l'oscillatore), per cui Planck può facilmente ricavare una relazione generale che lega la prima alla seconda:

$$U = J_0(t) - \frac{1}{2\sigma\nu_0} \frac{dJ_0(t)}{dt} \quad (2.62)$$

Questa è l'equazione cercata, il motivo per cui si è introdotta la NRH. L'interpretazione di questa equazione non è difficile. Se la costante di smorzamento  $\sigma$  è grande, possiamo trascurare il secondo termine e l'equazione si riduce a  $U = J_0(t)$ , ossia l'oscillatore si comporta esattamente come l'oscillatore analizzante. A mano a mano che consideriamo costanti di smorzamento sempre più piccole ci distanziamo sempre più dall'oscillatore analizzante; in particolare, l'oscillatore ordinario manifesta una certa inerzia, una resistenza al cambiamento che dipende anche dalla frequenza caratteristica.

L'ultima parte del lavoro si occupa di indagare l'effetto concreto che l'oscillatore ha sull'equilibrio del sistema. La differenza fra l'intensità primaria e quella secondaria è data da:

$$J'_0(t) - J_0(t) = -\frac{2}{\rho\nu_0} \frac{dJ_0(t)}{dt} + \frac{1}{\rho\sigma\nu_0^2} \frac{d^2J_0(t)}{dt^2} \quad (2.63)$$

Come si può vedere, la dipendenza dalle caratteristiche dell'oscillatore compare solo al secondo termine ed è legata alla sola costante di smorzamento.<sup>21</sup> È interessante notare che compare anche una dipendenza dalla costante di smorzamento  $\rho$  dell'oscillatore analizzante, il che significa che la nostra descrizione di come il campo si evolve, equazione (2.63), dipende dal modo in cui abbiamo operato la decomposizione spettrale. Questo punto è scarsamente sorprendente se consideriamo l'intero argomento di Planck e suggerisce una certa circolarità intrinseca: l'irreversibilità dipende in modo essenziale dal modo in cui noi misuriamo la componente di campo risonante con l'oscillatore.

Ma lasciando da parte questo aspetto, la conclusione di Planck segue con straordinaria linearità. Infatti, confrontando i coefficienti di Fourier nel campo primario e in quello secondario, si ottiene subito la relazione:

---

<sup>21</sup> L'equazione (2.63) viene ottenuta da Planck usando alcune approssimazioni, in particolare egli considera che  $n \simeq n_0$  e prova che da ciò deriva  $n - n_0 < \sigma n_0$ .

$$(\mathbf{A}'_a)^2 + (\mathbf{B}'_a)^2 = (\mathbf{A}_a^0)^2 + (\mathbf{B}_a^0)^2 - \frac{8\pi^2 a^2}{\sigma \rho n_0^2} [(\mathbf{A}_a^0)^2 + (\mathbf{B}_a^0)^2] \quad (2.64)$$

Si ricordi che questi coefficienti misurano le fluttuazioni nell'intensità. Questo risultato di Planck mostra che le fluttuazioni nell'intensità secondaria sono sempre minori di quelle nell'intensità primaria, quindi il campo tende a diventare più uniforme. Si tratta evidentemente della stessa conclusione a cui Planck era giunto alla fine della terza comunicazione e che qui trova il supporto di un argomento formale molto più elaborato.

### 2.5.1.4 L'entropia

Tuttavia l'irreversibilità deve ancora essere provata. Tutto ciò che Planck ha fatto, fino a qui, è mostrare che dalla NRH segue immediatamente l'equazione (2.63) la quale mostra che il campo, a seguito dell'azione dell'oscillatore, è più uniforme del campo da solo. Ma non è ancora stato mostrato che il processo non può essere invertito, che il sistema non può *spontaneamente* evolvere verso uno stato meno uniforme, un andamento strano, ma ancora conforme all'equazione (2.63).

Per risolvere questo problema Planck ricorre al suo concetto fisico favorito: l'entropia. La sua strategia, tratta direttamente dalla termodinamica, consiste nel mostrare che è possibile associare un certo tipo di funzione di entropia al processo tale che la sua derivata rispetto al tempo dipende dall'equazione (2.63), ossia il suo andamento temporale è legato all'evoluzione del campo, ed è al tempo stesso positiva o al più nulla. Inoltre dobbiamo distinguere un'entropia assegnata all'oscillatore da un'entropia assegnata alla radiazione. È possibile pensare a moltissime funzioni di questo tipo, Planck lo riconosce esplicitamente; a questo stadio egli non è in grado di fornire alcun argomento indipendente dal fatto che la funzione prescelta svolga il suo compito. L'unica ovvia condizione è che le definizioni di entropia contengano l'energia dell'oscillatore e l'intensità di radiazione in quanto esse sono le uniche quantità dipendenti dal tempo nella teoria. La definizione prescelta da Planck in questo articolo per l'entropia dell'oscillatore è:

$$S_0 = \log U \quad (2.65)$$

la quale è evidentemente problematica, se non altro per questioni dimen-

sionali: l'argomento del logaritmo non è un numero puro. Il fatto che Planck passi sopra a questa considerazione (si può sempre immaginare una costante di proporzionalità che non cambia la natura del processo), mostra che questa parte del suo argomento è ancora ad un livello rudimentale. A questa definizione, Planck affianca quella di entropia della radiazione:

$$S = \frac{\rho v_0}{2c} \int_0^R dr \left[ \log J_0 \left( t + \frac{r}{c} \right) + \log J'_0 \left( t - \frac{r}{c} \right) \right] \quad (2.66)$$

Applicando l'equazione (2.63) con semplici manipolazioni si può giungere ad una formula generale per l'andamento temporale dell'entropia totale:

$$\frac{d(S+S_0)}{dt} = \frac{1}{2\sigma v_0} \frac{1}{J_0^2} \left( \frac{dJ_0}{dt} \right)^2 \quad (2.67)$$

Poiché questa quantità non è mai negativa, Planck ne conclude che l'entropia aumenta monotonicamente nel tempo fino a quando raggiunge uno stato stazionario in cui rimane costante. Alla fine di questo lungo *tour de force* Planck è quindi giunto ad un processo irreversibile. Il suo argomento, complicato da molti dettagli formali, può essere riassunto come segue. Egli dapprima ottiene una relazione di accoppiamento fra l'oscillatore e il campo primario con metodi puramente elettromagnetici e con il concetto di oscillatore analizzante. Sulla giustificazione di quest'ultimo dirò qualcosa in seguito. Importante è tuttavia il fatto che la relazione risultante non è univoca poiché non esiste un modo unico per determinare le ampiezze e le fasi. A questo scopo Planck introduce la NRH che, fra le tante possibili, determina una specifica relazione fra ampiezze e fasi del campo e dell'oscillatore. Una volta che si è accettata questa assunzione, segue quasi immediatamente una relazione fra campo primario e secondario. A questo punto si introduce una funzione di entropia e la si collega strettamente all'andamento del campo. L'andamento unidirezionale dell'entropia, quindi, dimostra secondo Planck l'andamento unidirezionale del processo elettromagnetico.

Si noti quanto il secondo argomento planckiano per l'irreversibilità differisce dal primo. Nella parte iniziale della Pentalogia Planck aveva cercato di mostrare che il reverse temporale è impossibile date le condizioni



del problema. Dopo la critica di Boltzmann la direzione cambia nettamente. Il peso della prova è ora sulla NRH e sulla funzione di entropia: se si accetta la NRH, segue immediatamente uno stato del processo elettromagnetico che fa aumentare un'appropriata funzione di entropia. Di conseguenza, la funzione della NRH nell'intero impianto argomentativo è semplicemente quello di 'bloccare' i processi che determinano una diminuzione di entropia (processi antitermodinamici). Tornerò successivamente su questo importante punto.

L'altro cardine dell'argomento di Planck è la funzione di entropia; in effetti questo argomento non può dirsi completo fino a quando non viene offerta una adeguata giustificazione della particolare scelta della funzione di entropia (Kuhn 1978). A questo livello, tuttavia, Planck non è ancora pronto per pronunciarsi sul fondamento della funzione di entropia.

Per concludere adeguatamente la nostra discussione della quarta comunicazione è necessario sollevare una cruciale domanda a riguardo della modificazione dell'argomento per l'irreversibilità: se Planck non fosse stato costretto a cambiare la struttura del suo argomento dalle critiche di Boltzmann, avrebbe comunque introdotto la funzione di entropia? Per la storiografia tradizionale la risposta a questa domanda è ovviamente positiva, poiché si assume che l'interesse di Planck sia completamente focalizzato sulla legge di distribuzione, la quale si può ottenere facilmente proprio mediante un concetto di entropia.

Se tuttavia si guarda più attentamente all'evoluzione della teoria di Planck e soprattutto alle pieghe talvolta molto tecniche del suo argomento come si è fatto qui, la questione diviene molto meno oziosa di quanto non si creda comunemente. Ad esempio si deve notare che non vi è né traccia, né menzione del concetto di entropia nella prima parte della Pentalogia e che, parimenti, il problema della legge di distribuzione non è finora comparso neppure incidentalmente. La mia risposta è che probabilmente Planck avrebbe introdotto comunque la nozione di entropia, ma che questa avrebbe avuto un ruolo molto diverso nella generale economia del suo argomento. In particolare, ritengo improbabile che Planck avrebbe introdotto il concetto di entropia dell'oscillatore, mentre è probabile che avrebbe elaborato una nozione di entropia della radiazione che potesse confrontarsi con quella introdotta pochi anni prima da Wien (Wien 1894).

L'introduzione del concetto di entropia aveva comunque senso dal punto di vista di Planck poiché il suo obiettivo finale, al di là della legge di distribuzione, era costruire una profonda relazione fra processi elettromagnetici e termodinamici e, fra i concetti termodinamici, quello di entropia

era di gran lunga il più importante per Planck. Verosimilmente, ad un certo punto egli avrebbe introdotto una definizione di entropia giustificandola con la natura irreversibile del processo — dimostrata in altro modo — e dall'entropia avrebbe potuto facilmente introdurre il concetto di temperatura<sup>22</sup> e da qui giungere ad una relazione fra energia e temperatura ossia, a coronamento, la suddetta legge di distribuzione.

Tutto chiaro e cristallino, se non fosse stato per l'annunciato guastafeste che aveva parlato dall'interno un piano all'apparenza inattaccabile. La principale conseguenza della critica di Boltzmann era che il ruolo dell'entropia cambiava ora radicalmente. Da apoteosi di una prova dell'irreversibilità che doveva reggersi sulle proprie forze, era divenuta l'unico sostentamento della prova stessa la quale rimaneva, in ultima analisi, l'essenza del programma di Planck. La funzione di entropia non è più quindi una rappresentazione sintetica del processo irreversibile: la sua esistenza è invece la dimostrazione dell'irreversibilità stessa. È questa una conseguenza piuttosto spiacevole per la teoria di Planck in quanto ora l'intero programma dipende essenzialmente dalla giustificazione che si può dare per l'esistenza e l'unicità della funzione di entropia. Ma al quadro finale manca ancora un tassello, che Planck aggiunge con la quinta comunicazione. Prima di analizzarla, tuttavia, è tempo di dire qualche parola su questa misteriosa radiazione naturale.

### 2.5.1.5 Nei misteri del microcosmo: Planck e la radiazione naturale

Anche ad uno sguardo superficiale è chiaro che la radiazione naturale e l'oscillatore analizzante sono le più appariscenti innovazioni della seconda parte della Pentalogia. Io tuttavia mi spingerò più in là e sosterrò che sono una delle più argute mosse di Planck e che il suo complessivo atteggiamento verso i concetti della statistica si definisce con esse.

Cominciamo con l'oscillatore analizzante. Come si è detto in precedenza, un'ovvia soluzione alla questione dell'accoppiamento fra oscillatore e campo sarebbe, a prima vista, inserire nell'equazione dell'oscillatore quella componente di Fourier che corrisponde alla frequenza di risonanza una tecnica usata ad esempio in acustica. Contro questa possibilità Planck

---

<sup>22</sup> Si ricordi che in termodinamica la temperatura può essere definita come il denominatore integrante della variazione di energia, ossia l'inverso di quella grandezza che, moltiplicata per la variazione di energia, la trasforma in una funzione di stato.

sfodera nuovamente la nozione di 'significato fisico'. Nell'introduzione alla quarta comunicazione Planck argomenta a lungo che le onde parziali (ossia le componenti di Fourier prese singolarmente) non hanno un significato fisico indipendente (Planck 1958, I, 533-535). Esse devono essere considerate solo in gruppo e solo in gruppo rappresentano una quantità fisica misurabile (almeno in linea di principio). Inoltre, continua Planck, nella radiazione termica, contrariamente al caso dell'acustica, si considerano armoniche alte che stanno molto vicine le une alle altre, così che è impossibile separarle fisicamente. Infatti gli esperimenti hanno mostrato che anche la luce più semplice consiste ancora di un gran numero di onde parziali, ragion per cui la radiazione strettamente monocromatica (con una singola frequenza) non è un'entità fisicamente misurabile ed è quindi priva di significato fisico.

Ancora una volta un appello alla nozione di significato fisico e, ancora una volta, tale appello manifesta una tensione interna alla teoria di Planck. In realtà si può vedere tutto questo discorso come un tentativo di giustificare un'ipotesi molto più mondana: *la componente spettrale dell'intensità della radiazione ad una certa frequenza è proporzionale all'energia dell'oscillatore alla stessa frequenza* (Wien 1909, 314-315). In questa assunzione consiste l'essenza dell'oscillatore analizzante. Ma tale assunzione, in se stessa, è del tutto arbitraria, ragion per cui Planck ricorre al contorto discorso sul significato fisico. Che questa giustificazione sia in contrasto con il programma di Planck è lampante: è arduo conciliare il requisito che la teoria sia indipendente dalla natura dell'oscillatore con l'uso di un peculiare tipo di oscillatore che interviene nella definizione dell'intensità di radiazione. Con l'oscillatore analizzante Planck ha introdotto un'ulteriore struttura microscopica che incide sul processo complessivo. Infatti, come si è visto, la costante di smorzamento  $\rho$  rimane nelle equazioni finali e solo il ricorso ad approssimazioni permette di lasciarla da parte.

Insomma, Planck vuole in qualche modo evitare la decomposizione ovvia della serie di Fourier e sostituirla con una complessa dipendenza fra intensità di radiazione ed energia dell'oscillatore. Ma questo non si può fare direttamente, bisogna introdurre un nuovo oscillatore che viene giustificato con la retorica del significato fisico. Perché tutte queste complicazioni?

In realtà esse sono ulteriori conseguenze delle critiche di Boltzmann. Planck aveva imparato la lezione: si deve introdurre da qualche parte una qualche assunzione sulla procedura di accoppiamento fra oscillatore e campo. Allo stesso tempo, però, egli non voleva rinunciare all'essenza

del suo programma. Boltzmann alludeva, neppure tanto nascostamente, ad assunzioni *statistiche*. Si aspettava che, ad un certo punto, il meccanismo di interazione fra oscillatore e campo sarebbe stato concepito in modo da rendere il reverse temporale estremamente improbabile, non totalmente escluso. Planck non poteva tollerare una simile soluzione: l'irreversibilità è una caratteristica assoluta dei processi fisici. Fu per salvaguardare questa pietra angolare del suo approccio alla fisica che egli si creò un'ingegnosa via d'uscita.

In ultima analisi il trucco dell'oscillatore analizzante serve a decomporre l'intensità non già in una componente monocromatica, ma in una nuova intensità complessa (benchè con uno spettro di frequenze molto ridotto) la quale può ancora a sua volta essere espressa in serie di Fourier. Si passa quindi da una serie di Fourier su un ampio spettro ad una serie di Fourier su uno spettro ridotto, ma quando cerchiamo di collegare i coefficienti di quest'ultima a quelli dell'energia dell'oscillatore ci troviamo di fronte ad un'indeterminazione. Questo collegamento può essere fatto in tanti modi diversi. Ciò crea lo spazio concettuale per la NRH che è un modo — in effetti il più semplice — per colmare questa indeterminazione.

Ma si deve notare che questo spazio concettuale è stato accuratamente *creato* da Planck anche con l'aiuto dell'uso retorico del concetto di significato fisico. Al fine di trattare adeguatamente il livello microscopico, Planck introduce un nuovo artificiale livello 'mesoscopico' dell'oscillatore analizzante e poi procede top-down a definire la sottodeterminazione. La situazione è per certi versi simile a quanto accade, ad esempio, in idrodinamica, dove le equazioni macroscopiche fondamentali sono meno numerose delle grandezze fisiche coinvolte e si rendono necessarie alcune assunzioni per riportare il sistema di equazioni ad una forma chiusa. Planck crea una situazione simile, con le relazioni 'mesoscopiche' fra campo e oscillatore che sottodeterminano le reciproche relazioni fra i parametri microscopici. La NRH si può ora collocare in un ruolo che è congeniale al programma di Planck. Essa deriva dal fatto che il reame delle quantità macroscopicamente misurabili sottodetermina il comportamento dei parametri microscopici quali sono ampiezze e fasi. Dal punto di vista di Planck questa sottodeterminazione giustifica l'introduzione di *qualunque ipotesi compatibile con l'irreversibilità macroscopica*. In effetti il livello microscopico — ampiezze e fasi individuali — non gioca, e non deve giocare, alcun ruolo nel risultato finale pertanto ogni assunzione che aiuta a togliere di mezzo le complicazioni ad esso connesse è benvenuta. La NRH è quindi fondata sull'inevitabile discrasia epistemica fra micro e macrolivello, una discrasia

che Planck ha abilmente e scientemente magnificato.<sup>23</sup>

### 2.5.1.6 Radiazione naturale e caos molecolare

D'altra parte è stato spesso sottolineato che la NRH è un calco dell'ipotesi boltzmanniana del caos molecolare. Probabilmente la prima sottolineatura esplicita della similarità formale fra queste due assunzioni è una nota di Einstein in (Einstein 1905). A seguito di questa nota, tutti i commentatori hanno sottolineato la vicinanza fra i due costrutti concettuali. La storiografia su Planck ha poi compiuto un passo ulteriore suggerendo che Planck concepì la NRH sul modello esplicito del caos molecolare (Klein 1962, Kuhn 1978, Darrigol 1992). Anche in questo caso, tuttavia, c'è il rischio di sovrapporre letture tarde alle originali intenzioni di Planck. Chiediamoci in primo luogo, caos molecolare e NRH sono davvero così simili?

Senza dubbio svolgono funzioni simili nell'economia dei rispettivi argomenti, ma quanto alla loro essenza, esse differiscono grandemente. Boltzmann introdusse il concetto di caos molecolare nel primo volume delle *Lezioni sulla teoria dei gas* come compimento di un ampio dibattito svoltosi a metà degli anni Novanta (Boltzmann 1898b, §3, 6). L'idea fondamentale è che un sistema è molecularmente caotico quando non sussiste alcun arrangiamento microscopico in grado selezionare specifiche classi di collisioni. Ad esempio, se le molecole sono disposte in modo che ognuna di esse possa collidere solo con quelle di velocità doppia, il sistema evolverà in un modo determinato e, in linea di principio, perfettamente prevedibile. Al contrario, un sistema caotico obbedisce, nel suo comportamento, solo alle leggi della probabilità. In altri termini, il caos molecolare è la giustificazione profonda per l'uso di argomenti e assunzioni probabilistiche, prima fra tutte la SZA.

---

<sup>23</sup> Ciò non significa affatto che la mossa di Planck sia conservatrice. Al contrario, si tratta di un modo molto astuto di concepire i concetti probabilistici in fisica. Essa si basa sulla constatazione che se il problema è meccanicamente sottodeterminato, ossia non tutti i gradi di libertà sono fissati dalle condizioni generali, allora i gradi di libertà mancanti divengono parametri stocastici. Una strategia simile è stata adottata anche in meccanica statistica negli anni Sessanta e Settanta per spiegare, ad esempio, che l'assunzione di caos molecolare di Boltzmann segue da processi asintotici che lasciano alcuni parametri indeterminati (Cercignani 1972).

Nella teoria di Boltzmann il caos molecolare blocca anche la possibilità di un reverse temporale poiché richiede che ogni transizione del sistema da uno stato ad un altro sia determinata solo dalla probabilità dello stato finale. Questo vale, ad esempio, per le collisioni fra le molecole: la probabilità che si abbia una collisione fra due molecole con certe velocità dipende solo dal prodotto delle probabilità che ci siano molecole con le rispettive velocità. Se operiamo il reverse temporale il caos molecolare non è più soddisfatto in quanto le molecole collideranno solo con quelle con cui avevano colliso in precedenza (Boltzmann 1898b, §6). Il reverse temporale impone una qualche forma di selezione privilegiata delle transizioni che il caos molecolare elimina.

Vi è però una conseguenza curiosa. Il caos molecolare impedisce che il sistema compia certe transizioni quando queste sono selezionate a priori, ma non impedisce tali transizioni in senso assoluto. Ammettiamo ad esempio che il sistema salti dallo stato *A* allo stato *B*. Se ora operiamo il reverse su *B*, il sistema *non potrà far altro* che saltare nuovamente ad *A*. Questo non è accettabile dal punto di vista del caos molecolare. Ma è perfettamente possibile, seppur altamente improbabile, che il sistema salti nuovamente ad *A spontaneamente*, per effetto proprio della probabilità, piccola ma non nulla, di tale transizione. Se ne conclude che il caos molecolare è un'assunzione diretta contro la presenza di una qualche 'cospirazione' all'interno della dinamica che costringa il sistema in una successione di stati di possibilità minore di quella che sarebbe naturale attendersi. Il caos molecolare, tuttavia, non esclude alcuna possibilità: tutte le transizioni, per quanto improbabili, restano possibili.

La radiazione naturale non funziona in questo modo. Planck non chiarirà totalmente questo punto fino alla prima edizione della *Wärmestrahlung* (Planck 1906), ma possiamo qui anticiparlo vista la sua importanza. La NRH blocca il reverse temporale perché di fatto blocca *qualunque processo che diminuisca l'entropia*. Mentre per il caos molecolare tali processi erano semplicemente improbabili, ma, fino a quando la dinamica rimaneva per così dire probabilistica, ancora possibili, la NRH cancella direttamente dall'elenco delle possibilità fisiche ogni processo anti-termodinamico e quindi, *a fortiori*, il reverse temporale. Contrariamente a Boltzmann, Planck non è alla ricerca di una nuova comprensione del significato macroscopico dell'irreversibilità; egli è perfettamente felice con quello che ha già in mano, un'irreversibilità assoluta che non ammette eccezioni. E su questa irreversibilità macroscopica egli modella il comportamento microscopico usando la NRH.

Allan Needell ha correttamente notato che la differenza sostanziale fra il reame macroscopico e quello microscopico rappresenta la principale caratteristica dell'approccio di Planck (Needell 1980). Ma la NRH fornisce il più efficace, profondo e conseguente aspetto nel caso specifico della teoria della radiazione. Per modellare l'irreversibilità microscopica Planck ha bisogno di costruire una discrasia fra i due livelli e questa la ottiene con la retorica del significato fisico e il concetto dell'oscillatore analizzante. A questo punto egli completa l'opera di modellamento con la NRH che impone sul microlivello l'irreversibilità assoluta del macrolivello. Come ho accennato all'inizio si tratta di un'operazione di grande ingegnosità intellettuale e di una strategia cui Planck ritornerà costantemente nella sua lotta con gli argomenti statistici.

Bisogna quindi concluderne che la NRH si sviluppò autonomamente rispetto alle riflessioni di Boltzmann sull'irreversibilità nella teoria dei gas? Non necessariamente. La mia opinione è che Planck pensasse che la sua NRH non differisse in modo essenziale dal caos molecolare e, da un certo punto di vista, aveva anche buone ragioni per pensarlo. Mi spiego meglio. Planck in seguito scriverà spesso, ad esempio in (Planck 1906), che la NRH è analoga al caos molecolare, semplicemente perché non interpretava quest'ultima come un'assunzione probabilistica, ma come un'assunzione di selezione. Generalizzando quanto detto prima il caos molecolare può anche essere espresso come segue. Poniamo che lo stato del sistema sia complessivamente descritto dalla probabilità che le sue molecole abbiano certe posizioni e impulsi. Se ci sono  $n$  molecole, allora una descrizione del sistema nel suo complesso è data dalla funzione  $W(p_1, q_1, \dots, p_n, q_n)$  che esprime la probabilità che la  $i$ -esima molecola abbia impulso e posizione  $p_i, q_i$  rispettivamente. Il caos molecolare afferma che questa probabilità può essere espressa in termini delle probabilità per singole molecole mediante la relazione  $W(p_1, q_1, \dots, p_n, q_n) = W(p_1, q_1) \cdots W(p_n, q_n)$ . Ora, ci sono moltissimi modi in cui la funzione di probabilità per il sistema nel suo complesso può dipendere dalle funzioni di probabilità per le singole molecole. Il caos molecolare semplicemente seleziona uno di questi modi, il più semplice. Se interpretiamo la funzione di probabilità come uno dei tanti possibili modi per descrivere il sistema — ossia prescindiamo dal significato probabilistico o lo interpretiamo solo come misura della nostra ignoranza — allora il caos molecolare può essere letto non come una assunzione sulla dinamica, ma come una regola di selezione fondata sull'indeterminazione che sussiste fra due livelli.

La mia interpretazione è che questo sia il modo in cui Planck vide

il caos molecolare e che su questa lettura egli conformò la sua NRH: una regola di selezione giustificata dai misteriosi e incomprensibili processi che avvengono nel microlivello senza che sia necessario alcun impegno sulla dinamica sottostante.

## ***2.5.2 Il completamento del programma nella quinta parte della Pentalogia***

I problemi rimasti sul tappeto dopo la quarta comunicazione non erano solamente aspetti formali. Ci volle quasi un anno affinché Planck venisse a capo di alcune importanti questioni e le organizzasse nella quinta comunicazione (Planck 1899, 1958, I, 560-600) che chiude la teoria classica della radiazione.<sup>24</sup>

### **2.5.2.1 Un'ulteriore generalizzazione**

Nella parte finale della sua teoria Planck è soprattutto impegnato ad ottenere tre risultati: (1) una generalizzazione della procedura ad onde non sferiche con uno stato di polarizzazione arbitrario, (2) una comprensione più dettagliata della NRH e (3) una fondazione del concetto di entropia sia per la radiazione che per l'oscillatore.

Planck comincia tratteggiando la teoria generale dell'oscillatore priva dell'assunzione che le onde con cui esso interagisce siano sferiche. Dall'equazione di moto di un oscillatore con frequenza caratteristica  $\nu_0$  e momento di dipolo  $f(t)$  si ottiene la seguente relazione fra l'energia e la componente attiva del campo elettrico:<sup>25</sup>

---

<sup>24</sup> Poiché l'intera teoria era comparsa solo in forma di comunicazioni all'Accademia, Planck pubblicò un ampio articolo sugli *Annalen der Physik* in cui riportò essenzialmente i risultati del quinto articolo, con solo alcuni cambiamenti minori (Planck 1900c, 1958, I, 614-667).

<sup>25</sup> Da questo momento in avanti Planck usa sempre la frequenza al posto della lunghezza d'onda e del numero d'onda. Inoltre sostituisce la serie di Fourier discreta con l'integrale di Fourier. Questa sostituzione fu suggerita da Carl Runge (Planck 1958, I, 623) con il quale Planck discusse a lungo molte questioni tecniche, ad esempio come trattare la presenza della costante di smorzamento (lettera di Planck a Runge del 14 ottobre 1898). Curiosamente Runge aveva in precedenza aiutato anche Paschen a superare



$$dU_0 = Z \dot{f} dt - \frac{8\pi^2 v_0^2}{3c^3} \dot{f}^2 dt \quad (2.68)$$

Il primo termine rappresenta l'energia assorbita dall'onda primaria, il secondo l'energia emessa dall'oscillatore. L'equazione precedente rappresenta dunque una forma del principio di conservazione. Si fissi ora un tempo  $T$  molto lungo (in particolare, tale che sia  $v_0 T$ , sia  $\sigma v_0 T$  siano numeri molto grandi), allora la componente primaria si può esprimere con un integrale di Fourier:

$$Z = \int_0^\infty d\nu C_\nu \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu) \quad (2.69)$$

In modo perfettamente analogo il momento elettrico è:

$$f(t) = \frac{3c^3}{16\pi^3 v_0^3} \int d\nu C_\nu \sin\gamma_\nu \cos(2\pi\nu t - \theta_\nu - \gamma_\nu) \quad (2.70)$$

dove l'angolo dalle due frequenze è:<sup>26</sup>

$$\cot\gamma_\nu = 2\pi \frac{v_0 - \nu}{\sigma v_0} \quad (2.71)$$

L'ampiezza del momento di dipolo è una funzione armonica della differenza fra la frequenza della componente di Fourier e la frequenza di risonanza ed è massima quando queste ultime sono uguali. Il calcolo della corrispondente intensità, tuttavia, incorre in due ulteriori problemi. In primo luogo l'intensità della radiazione è definita come la media temporale dell'energia associata all'onda primaria, ragion per cui essa è in generale una funzione del tempo  $t$  e, cosa più importante, dell'intervallo in cui viene calcolata. Questa dipendenza dall'intervallo è assolutamente indesiderabile e il solito trucco di Planck (considerare un tempo molto lungo)

alcuni impacci tecnici della sua legge di radiazione (Kangro 1970).

<sup>26</sup> Si noti un dettaglio curioso: la formula per l'angolo  $\gamma_\nu$  segue dalla formula più generale  $\cot\gamma_\nu = \pi \frac{v_0^2 - \nu^2}{\sigma v_0 \nu}$  nel caso in cui  $\nu \simeq v_0$  (poiché  $v_0^2 - \nu^2 = (v_0 - \nu)(v_0 + \nu) = 2\nu(v_0 - \nu)$ ). In questo articolo Planck usa la versione speciale di questa formula anche per l'oscillatore analizzante, mentre dovrebbe ovviamente usare la versione più generale. Questa inaccuratezza, che non ha conseguenze pratiche, fu segnalata oralmente da Boltzmann e corretta nell'articolo per gli *Annalen* (Planck 1958, I, 633).

in questo caso non funziona poiché potrebbe accadere che le variazioni dell'intensità siano periodiche. Per uscire dal vicolo cieco Planck assume che lo stato della radiazione sia tale che  $J$  è una funzione solamente di  $t$ , ma non dello specifico intervallo in cui la media viene calcolata. Questa assunzione è del tutto equivalente alla NRH, che è qui introdotta in modo molto più generale e, in un certo senso, vago. Planck anche aggiunge l'assunzione che le ampiezze  $C_\nu$  siano tutte trascurabili quando la frequenza è diversa dalla frequenza di risonanza  $\nu_0$ . Da queste ipotesi e alcune approssimazioni, Planck giunge a:

$$J = \overline{Z^2} = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} Z^2 dt = \int \int d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \cos[2\pi(\nu' - \nu)t - \theta_{\nu'} + \theta_\nu] \quad (2.72)$$

Introducendo come nuova variabile la differenza delle frequenze  $\mu = \nu' - \nu$ , l'intensità può essere scritta come un semplice integrale di Fourier:

$$J = \int d\mu (A_\mu \sin 2\pi\mu t + B_\mu \cos 2\pi\mu t) \quad (2.73)$$

$$A_\mu = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu)$$

$$B_\mu = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu)$$

Anzichè usare subito l'oscillatore analizzante, Planck incornicia qui la NRH all'interno di un più generale contesto fisico. Egli confronta le grandezze  $Z(t)$  e  $J(t)$  e le prende a paradigma della differenza fra quantità che variano velocemente e quantità che variano lentamente. La funzione  $J(t)$  dipende da  $\mu$  che varia lentamente, mentre  $Z(t)$  varia rapidamente.<sup>27</sup> Allo stesso modo il momento di dipolo  $f(t)$  varia rapidamente, mentre  $U_0$  varia lentamente. Questa distinzione è una delle principali novità della quinta

<sup>27</sup> Il fatto che  $J(t)$  sia la media temporale di  $Z(t)$  è solo parte della ragione: in effetti  $J(t)$  è un'adeguata media temporale di  $Z(t)$  solo se vale la NRH. Si noti anche che variazioni 'rapida' o 'lenta' hanno qui un significato relativo, mentre, ad esempio, le fasi sono grandezze del campo che variano rapidamente in senso assoluto.

comunicazione ed è chiaramente elaborata sulla scorta della NRH. Planck cerca di renderla chiara ed accettabile usando l'analogia con l'acustica: la differenza fra le quantità che variano velocemente e quelle che variano lentamente è comparabile alla differenza fra frequenze e battiti. Il punto a cui Planck vuole ovviamente giungere è la ragione per cui si era in precedenza introdotto l'oscillatore analizzante: solo le quantità che variano lentamente, come medie temporali, hanno significato fisico. Nella differenza fra quantità che variano velocemente e quantità che variano lentamente Planck ha quindi trovato un'espressione sintetica e generale per la differenza fra micro e macroparametri.

Poiché anche l'energia dell'oscillatore è una quantità che varia lentamente, può essere espressa con un integrale di Fourier:

$$U_0 = \int d\mu (a_\mu \sin 2\pi\mu t + b_\mu \cos 2\pi\mu t) \quad (2.74)$$

$$a_\mu = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin\gamma_{\nu+\mu} \sin\gamma_\nu \sin(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu + \gamma_{\nu+\mu} - \gamma_\nu)$$

$$b_\mu = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin\gamma_{\nu+\mu} \sin\gamma_\nu \cos(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu + \gamma_{\nu+\mu} - \gamma_\nu)$$

Da questa equazione è facile calcolare l'energia emessa e assorbita dall'oscillatore nell'unità di tempo:

$$U_E = 2\sigma\nu_0 U_0 dt, \quad \overline{Z\dot{f}} dt = dU_0 + 2\sigma\nu_0 U_0 dt \quad (2.75)$$

A questo punto l'introduzione dell'oscillatore analizzante e della sua particolare decomposizione spettrale è stata adeguatamente preparata e conduce immediatamente all'intensità:

$$J_0 = \int d\mu (\mathbf{A}_\mu^0 \sin 2\pi\mu t + \mathbf{B}_\mu^0 \cos 2\pi\mu t) \quad (2.76)$$

$$\mathbf{A}_\mu^0 = \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2 \delta_\nu \sin(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu)$$

$$\mathbf{B}_\mu^0 = \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2 \delta_\nu \cos(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu)$$

Qui Planck aggiunge un'assunzione nuova rispetto alla quarta comunicazione: egli richiede che  $J_0$  sia indipendente dal modo in cui è stata misurata, ovverosia che i coefficienti di Fourier non dipendano dalla costante di smorzamento  $\rho$ . Planck non chiarisce le ragioni fisiche di questa assunzione, si limita ad affermare che, se essa non vale non si può parlare di una ben definita decomposizione spettrale dell'intensità. Dietro v'è comunque il progressivo aggiustamento delle questioni rimaste aperte nella quarta comunicazione. Nella suddetta lettera a Runge, infatti, Planck discute la possibilità di eliminare la scomoda dipendenza da  $\rho$  ricorrendo ad una scelta oculata dei limiti di integrazione. In effetti la costante di smorzamento ha l'effetto di determinare la larghezza dello spettro della componente di intensità e Planck probabilmente pensava che l'indeterminazione che la sua eliminazione comporta diventasse irrilevante con la NRH (Kangro 1970). In ogni caso alla fine egli semplicemente cancella la dipendenza ed elimina il problema.

Siamo così nuovamente giunti ad un legame fra una quantità non misurabile ( $Z$ ) e una misurabile ( $J_0$ ). Come nel caso discreto, anche qui l'espressione di  $J_0$  contiene ampiezze e fasi di tutte le componenti, quindi fra le due grandezze valgono solo condizioni che coinvolgono molti termini allo stesso tempo. Se  $\xi_v$  e  $\eta_v$  sono due quantità che variano velocemente definite da:

$$\begin{aligned}\xi_v &= C_{v+\mu} C_v \sin(\theta_{\mu+v} - \theta_v) - \mathbf{A}_\mu^0 \\ \eta_v &= C_{v+\mu} C_v \cos(\theta_{\mu+v} - \theta_v) - \mathbf{B}_\mu^0\end{aligned}$$

siamo in grado solo di derivare le condizioni:

$$\int \xi_v \sin^2 \delta_v d\nu = 0 \quad \int \eta_v \sin^2 \delta_v d\nu = 0$$

Per risolvere l'impasse una specifica assunzione è necessaria, ossia la NRH che qui prende una forma più generale: essa dice che possiamo semplicemente rimpiazzare le ampiezze dell'onda primaria  $Z$  con i coefficienti di Fourier di  $J_0$ . Ciò equivale a dire che ognuna delle grandezze  $\xi_v$  e  $\eta_v$  è piccola e che esse sono distribuite in modo irregolare fra le frequenze. Come accadeva con il caso discreto, si assume che le differenze fra ampiezze e coefficienti di Fourier sia molto piccola e che comunque sia irregolarmente distribuita così che il campo non sia modulato.

Usando la NRH Planck ottiene una relazione fra l'energia  $U_0$  dell'oscillatore e l'intensità  $J_0$ . Infatti l'equazione differenziale:

$$\frac{dU_0}{dt} + 2\sigma\nu_0 U_0 = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} J_0 \quad (2.77)$$

ha soluzioni che, se  $J_0$  è costante, possono essere scritte:

$$U_0 = \frac{3c^3}{32\pi^2\nu_0^2} J_0 \quad (2.78)$$

Finalmente Planck è giunto ad una relazione fra energia dell'oscillatore e intensità del campo che non dipende in alcun modo dalla natura dell'oscillatore. Questo è il più solido risultato della sua teoria elettromagnetica della radiazione.

Il passo successivo consiste nella generalizzazione di questa teoria al caso di un'arbitraria direzione di propagazione e stato di polarizzazione. Si fissi un punto  $P$  per mezzo di coordinate polari  $(r, \theta, \phi)$  e si posizionino due superfici infinitesime  $d\sigma, d\sigma'$  in  $P$  e all'origine del sistema di coordinate. Con questo apparato si può studiare l'andamento del campo nello spazio. La quantità di energia che attraversa queste superfici nell'unità di tempo è  $dt \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} K$ , dove  $K$  è l'intensità lungo la direzione  $(\theta, \phi)$ . Per esprimere lo stato di polarizzazione Planck adotta un formalismo cui rimarrà poi sempre fedele. Egli considera due piani ortogonali posizionati in modo da condividere la direzione di propagazione con il sistema di riferimento. In questo modo ogni piano di polarizzazione può essere espresso da un solo angolo  $\omega$  formato con tale direzione, l'altro angolo differendo da esso per un angolo retto.

L'intensità monocromatica di un qualunque raggio a frequenza  $\nu$  può essere espressa come sovrapposizione di due componenti  $\mathbf{K}_\nu \cos^2 \omega_\nu + \mathbf{K}'_\nu \sin^2 \omega_\nu$  e  $\mathbf{K}_\nu \sin^2 \omega_\nu + \mathbf{K}'_\nu \cos^2 \omega_\nu$  dove  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  sono detti valori principali di intensità.<sup>28</sup> Se ora consideriamo una direzione arbitraria  $(\theta, \phi)$ , l'intensità totale lungo di essa tenendo conto dello stato di polarizzazione diviene:

$$K(\theta, \phi) = \int_0^\infty d\nu (\mathbf{K}_\nu + \mathbf{K}'_\nu) \quad (2.79)$$

---

<sup>28</sup> Essi rappresentano rispettivamente il più alto e il più basso valore possibile per l'intensità.

Se la radiazione non è polarizzata l'equazione si semplifica in:<sup>29</sup>

$$K = 2 \int_0^{\infty} d\nu \mathbf{K}_\nu \quad (2.80)$$

Successivamente Planck introduce l'energia totale  $U(t) = \sum U_0 + \int u d\tau$  che è la somma delle energie degli oscillatori<sup>30</sup> più l'integrale della densità spaziale di energia della radiazione. Quest'ultima è la quantità di energia nell'unità di volume, ragion per cui essa è legata all'intensità orientata  $K$  dalla relazione:

$$u = \frac{1}{c} \int K d\Omega \quad (2.81)$$

dove  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  è l'angolo solido. Intensità e densità di radiazione sono due nuove grandezze generali con cui Planck ora costruisce la sua teoria. Se il campo è isotropico,  $K$  è costante e si ottiene la relazione:

$$u = \frac{4\pi K}{c} \quad (2.82)$$

I precedenti risultati sull'intensità di radiazione nel caso in cui essa dipenda solo dalla frequenza possono essere tradotti abbastanza facilmente al caso presente in cui l'intensità dipende dalla direzione e dalla polarizzazione. La componente spettrale dell'intensità alla frequenza di risonanza diviene:

$$J_0 = \frac{4\pi}{c} \int \sin^2\theta d\Omega (\mathbf{K}_0 \sin^2\omega_0 + \mathbf{K}'_0 \cos^2\omega_0) \quad (2.83)$$

Ora, nel caso in cui lo stato sia stazionario ( $\mathbf{K}_\nu = \mathbf{K}'_\nu$ ) esiste una relazione molto semplice fra l'energia dell'oscillatore e l'intensità polarizzata, ossia:

<sup>29</sup> Il fattore 2 tiene conto del doppio possibile stato di polarizzazione. Si noti anche che l'oscillatore semplicemente riflette il raggio dalla direzione  $(\theta, \phi)$  alla direzione  $(\pi - \theta, \pi + \phi)$ .

<sup>30</sup> Fino a questo punto Planck aveva considerato un solo oscillatore posizionato al centro della cavità, ora invece assume che gli oscillatori siano numerosi e sparpagliati. Questo nuovo requisito, comunque, con cambia la parte elettromagnetica della sua teoria.

$$U_0 = \frac{c^2}{\nu^2} \mathbf{K}_0 \quad (2.84)$$

È altrettanto semplice ottenere le equazioni per l'energia assorbita ed emessa dall'oscillatore in caso di intensità polarizzata:

$$\begin{aligned} U_A dt &= \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} (\mathbf{K}_\nu \sin^2 \omega_\nu + \mathbf{K}'_\nu \cos^2 \omega_\nu) \sin^2 \theta d\Omega dt \\ U_E dt &= \frac{3\sigma\nu}{4\pi} U_0 \sin^2 \theta d\Omega \end{aligned}$$

Poiché l'intensità della radiazione emessa dall'oscillatore è  $\frac{\nu^2 U_0 \sin^2 \theta}{c^2}$ , mettendo insieme tutte le equazioni si vede facilmente che nel caso stazionario energia emessa ed energia assorbita sono uguali esattamente come ci si dovrebbe attendere. L'ultimo passo consiste nel ricavare l'equazione per il comportamento temporale del processo a partire dal principio di conservazione dell'energia. Assumiamo che l'intensità della radiazione che colpisce l'oscillatore sia data dalla somma dei termini principali  $\mathbf{K}_\nu + \mathbf{K}'_\nu$ , mentre quella che fuoriesce dall'oscillatore in quanto emessa sia data da  $\mathbf{K}''_\nu + \mathbf{K}'''_\nu$ .

L'intensità entrante è composta da due termini espressi mediante le intensità principali di cui sopra. Di questi due termini, il primo non interagisce con l'oscillatore, per cui il corrispondente termine uscente è  $\mathbf{K}''_\nu = \mathbf{K}_\nu \cos^2 \omega_\nu + \mathbf{K}'_\nu \sin^2 \omega_\nu$ . Il secondo invece interagisce fornendo:

$$\mathbf{K}'''_\nu = (\mathbf{K}_\nu \sin^2 \omega_\nu + \mathbf{K}'_\nu \cos^2 \omega_\nu) \cos^2 \theta + \frac{\nu^2 U_0}{c^2} \sin^2 \theta \quad (2.85)$$

Questo modo di caratterizzare il processo di emissione e assorbimento da parte dell'oscillatore è estremamente conveniente. Esso dipende solo dalle coppie di intensità principali  $(\mathbf{K}_\nu, \mathbf{K}'_\nu)$  e  $(\mathbf{K}''_\nu, \mathbf{K}'''_\nu)$ , le quali a loro volta sono legate all'energia e allo stato di polarizzazione, ossia quantità misurabili. Il principio di conservazione applicato a questo processo ha come risultato:<sup>31</sup>

$$\frac{dU_0}{dt} + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathbf{K}'' + \mathbf{K}''' - \mathbf{K} - \mathbf{K}') = 0 \quad (2.86)$$

<sup>31</sup> Si può quindi omettere l'indice  $\nu$  perché si sta implicitamente considerando solo la componente di risonanza.

Questa equazione è l'analogo dell'equazione ((2.63) della quarta comunicazione, il principio di conservazione dell'energia nel caso dell'interazione fra campo e oscillatore.

### 2.5.2.2 Un nuovo concetto di entropia

A questo punto interviene un'ulteriore differenza con la precedente teoria: l'elaborazione del concetto di entropia. Comincerò con il presentare nei dettagli l'argomento di Planck prima di commentarlo. L'entropia totale del sistema può essere scritta:

$$S = \sum S_0 + \int s d\tau \quad (2.87)$$

dove  $S_0$  è l'entropia dell'oscillatore (la sommatoria è estesa su tutti gli oscillatori presenti nella cavità) e  $s$  è la densità di entropia per la radiazione nella cavità (l'integrale è esteso su tutte le frequenze). L'entropia di un oscillatore è definita da Planck nel modo seguente:

$$S_0 = -\frac{U_0}{av_0} \log \frac{U_0}{ebv_0} \quad (2.88)$$

dove  $a$  e  $b$  sono costanti universali. La corrispondente definizione per la densità di entropia è ottenuta combinando l'entropia dell'oscillatore con la procedura usata per introdurre la densità di energia. Ad ogni singolo raggio possiamo associare sia un'energia che un'entropia trasportate dallo stesso raggio. Spingendo un po' più in là l'analogia Planck introduce anche una 'intensità di entropia'  $L$  che, come l'intensità di energia, può essere decomposta in intensità principali  $\mathbf{L}_\nu$  ad una specifica frequenza:

$$\mathbf{L}_\nu = -\frac{\mathbf{K}_\nu}{av} \log \frac{c^2 \mathbf{K}_\nu}{ebv^3} \quad (2.89)$$

Nei due casi di polarizzazione e non polarizzazione del raggio, abbiamo le seguenti intensità e densità di entropia:

$$L = \int_0^\infty dv (\mathbf{L}_\nu + \mathbf{L}'_\nu) \quad s = \frac{1}{c} \int L d\Omega \quad (2.90)$$



$$L = 2 \int_0^{\infty} d\nu \mathbf{L}_{\nu} \quad s = \frac{4\pi L}{c} \quad (2.91)$$

Si noti che Planck non approfondisce il significato fisico di queste grandezze: esse sono solamente entità formali ottenute dall'applicazione di una stretta analogia fra il concetto di entropia e il concetto di energia. È necessario mostrare che la variazione dell'entropia totale del sistema è monotona, per cui il primo passo è calcolare la derivata temporale. Nel caso dell'entropia dell'oscillatore si ha:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{av_0} \frac{dU_0}{dt} \log \frac{U_0}{bv_0} \quad (2.92)$$

Per il calcolo della seconda derivata, Planck ricorre ancora all'analogia con l'energia: se si può assegnare al campo un'energia e un'intensità sia prima che dopo l'interazione con l'oscillatore, allora si può assegnare ad esso anche un'entropia e un'intensità di entropia:

$$ds = dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathbf{L}_{\nu}'' + \mathbf{L}_{\nu}''' - \mathbf{L}_{\nu} - \mathbf{L}_{\nu}') \quad (2.93)$$

Se ora si mettono insieme questi risultati e si usa l'equazione (2.86):

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} = \sum \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega & \left( \mathbf{K} \log \frac{c^2\mathbf{K}}{e\nu^2 U_0} + \mathbf{K}' \log \frac{c^2\mathbf{K}'}{e\nu^2 U_0} - \right. \\ & \left. + \mathbf{K}'' \log \frac{c^2\mathbf{K}''}{e\nu^2 U_0} - \mathbf{K}''' \log \frac{c^2\mathbf{K}'''}{e\nu^2 U_0} \right) \end{aligned} \quad (2.94)$$

Con alcune semplici manipolazioni algebriche questa equazione può essere riscritta come una combinazione lineare di termini del tipo  $x \log x$  che notoriamente hanno un comportamento monotono. A questo punto Planck introduce una mossa estramente interessante su cui torneranno alcuni commentatori. Egli assume che entropia non cambi se effettuiamo uno spostamento 'virtuale' di energia da una frequenza  $\nu_1$  ad una frequenza  $\nu_2$ . Secondo Planck questa proprietà è giustificata dal fatto che lo stato stazionario, che si sta qui considerando, è dato da un massimo assoluto dell'entropia. Questa transizione virtuale può essere scritta:

$$\begin{aligned}\delta S_t &= \delta S_1 + \delta S_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 = 0\end{aligned}$$

Si noti che questa equazione vale solo se l'entropia è un differenziale esatto, cosa che è ovviamente vera per una genuina definizione di entropia, ma che a rigor di logica qui Planck non ha dimostrato. In un certo senso, Planck sta presupponendo che la sua definizione di entropia soddisfi automaticamente i soliti requisiti termodinamici. Ancor più importante è il fatto che qui, per la prima volta, seppur solo a livello virtuale, si considera la possibilità che l'energia passi da una frequenza ad un'altra. In precedenza si era considerata solo l'interazione oscillatore-campo ed anzi Planck aveva sottolineato come la risposta dell'oscillatore decada molto rapidamente a mano a mano che ci si allontana dalla frequenza di risonanza. La natura di questo meccanismo, quindi, dovrebbe escludere ogni mutua azione degli oscillatori. Ed in effetti sembra essere così dal punto di vista fisico, se non che Planck reintroduce la possibilità di una redistribuzione dell'energia sulle frequenze come un processo virtuale. Tornerò su questo punto successivamente.

Ora, nella stessa trasformazione virtuale deve valere anche la conservazione dell'energia  $\delta U_1 + \delta U_2 = 0$ , per cui mettendo insieme le due condizioni, ricordando che le frequenze sono arbitrarie e che all'equilibrio  $\frac{\partial S}{\partial U}$  è una costante ne segue che lo stato di equilibrio dipende da un singolo parametro che può essere definito dalla relazione:

$$\frac{1}{\vartheta} = -\frac{1}{av} \log \frac{U_0}{bv} \quad (2.95)$$

A questo punto è evidente il perché Planck ha compiuto questo intricato percorso: il parametro  $\vartheta$  così introdotto gioca il ruolo di temperatura. Planck ha trovato un analogo elettromagnetico del concetto termodinamico di temperatura. Se ora si ricava l'energia dell'oscillatore in funzione della frequenza, si ottiene:

$$U_0 = bv e^{-\frac{av}{\vartheta}} \quad (2.96)$$

Planck ha già ricavato varie relazioni fra l'energia dell'oscillatore e l'intensità  $K$  e mettendole insieme ottiene immediatamente:<sup>32</sup>

---

<sup>32</sup> Per una derivazione alternativa della legge di Wien si veda l'appendice B.

$$u dv = \frac{8\pi b v^3}{c^3} e^{-\frac{av}{\vartheta}} dv \quad (2.97)$$

Questa formula è la legge di Wien in termini di densità di energia sulle frequenze anzichè di energia sulle lunghezze d'onda come nell'equazione (2.3). È interessante notare che non ci sono particolari commenti di Planck su questo risultato. Se il raggiungimento della legge di Wien fosse stato davvero l'obiettivo iniziale e più importante del suo programma, Planck avrebbe dovuto sottolineare fortemente questo passaggio. Invece egli non avanza alcun commento. Passa piuttosto subito a generalizzare il parametro  $\vartheta$  al campo usando l'analogo della nota relazione termodinamica:

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{\vartheta} \quad (2.98)$$

Inoltre l'intensità totale nel caso stazionario e non polarizzato può essere scritta:

$$K = 2 \int_0^{\infty} \mathbf{K}_v dv = \frac{12b}{c^2 a^4} \vartheta^4 \quad (2.99)$$

che assomiglia molto da vicino alla legge di Stefan-Boltzmann. Infine, Planck fa un tentativo di giustificare la scelta della sua funzione di entropia. Non è chiaramente possibile, ammette Planck, dare una deduzione definitiva, ma dalle proprietà generali dell'entropia e da questioni dimensionali possiamo concludere che essa debba avere la forma seguente:

$$S = - \frac{U}{f(v)} \log \frac{U}{\phi(v)} \quad (2.100)$$

con  $f(v), \phi(v)$  funzioni arbitrarie. Ora, applicando nuovamente l'argomento della trasformazione virtuale, Planck mostra che per lo stato stazionario si possono ricavare dall'entropia le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\vartheta} &= -\frac{1}{f(\nu)} \log \frac{eU}{\phi(\nu)} \\ U &= \frac{\phi(\nu)}{e} e^{-\frac{f(\nu)}{\vartheta}} \\ K_\nu &= \frac{\nu^2 \phi(\nu)}{c^2 e} e^{-\frac{f(\nu)}{\vartheta}}\end{aligned}$$

Queste equazioni sono compatibili con le leggi empiricamente note, in particolare la legge di Wien. Ora, Planck afferma che se cambiamo la funzione di distribuzione di Wien appena ottenuta, anche di poco e ricaviamo una definizione di entropia procedendo all'indietro,<sup>33</sup> la funzione di entropia così ottenuta non soddisfa la condizione di andamento monotono crescente. Tuttavia egli non offre nè un argomento generale, nè un esempio concreto per provare questa affermazione. Planck ne trae semplicemente che quella presentata dall'equazione (2.88) è la più semplice definizione di entropia accettabile.

### 2.5.2.3 Qual è il vero ruolo della legge di Wien?

Le differenze fra l'argomento per l'irreversibilità che Planck propone nella quinta comunicazione e quello in precedenza presentato nella quarta, se viste in controluce, aiutano a fare chiarezza sul percorso effettivamente seguito da Planck.

Cominciamo con il ricordare i problemi rimasti aperti nella quarta comunicazione. In particolare per definire l'entropia di un oscillatore e della radiazione Planck aveva semplicemente fatto uso del fatto che  $U_0$  e  $J_0$  sono le uniche grandezze macroscopiche della teoria che dipendono dal tempo. La forma dell'entropia era comunque ancora molto insoddisfacente. Nonostante la definizione di entropia rimanesse sostanzialmente arbitraria, Planck poteva ora contare su un nuovo supporto: la legge di Wien. Se osserviamo attentamente l'argomento di Planck ci accorgiamo che la possibilità di derivare direttamente dall'entropia la legge di Wien — mediante un argomento termodinamico generale — costituisce una forte evidenza del fatto che questa definizione è quella corretta. Il legame è talmente diretto e importante che ipotizzo Planck abbia elaborato la forma dettagliata della definizione lavorando all'indietro a partire dalla legge di

---

<sup>33</sup> Ossia esplicitando  $1/\vartheta$  in funzione di  $U$  e integrando.

Wien e aiutandosi con alcune condizioni generali che si possono ricavare dalla legge di spostamento, ad esempio che l'entropia deve dipendere dalla sola variabile  $U/\nu$  e che deve contenere due costanti universali.

Per quanto riguarda l'arbitrarietà, la situazione diviene ancor più problematica per l'entropia della radiazione. In questo caso sembra chiaro che Planck ha fatto pesantemente affidamento sulla forma dell'entropia dell'oscillatore e sull'analogia fra entropia ed energia. In effetti quest'ultima analogia è molto importante per Planck: l'entropia è una proprietà che possiamo attribuire ai sistemi esattamente come l'energia, non è una strana e peculiare entità che entra in gioco solo nei cicli di Carnot.

Possiamo vedere al lavoro questo ruolo generale dell'entropia anche nella struttura generale dell'argomento di Planck. Dal punto di vista energetico il processo elettromagnetico studiato può essere descritto come una transizione  $(\mathbf{K}_\nu, \mathbf{K}'_\nu) \rightarrow (\mathbf{K}''_\nu, \mathbf{K}'''_\nu)$  da una certa coppia di intensità prima dell'interazione ad una coppia di intensità dopo l'interazione. Questa lettura del processo sottolinea la grande similarità con i processi di collisione nella teoria cinetica dei gas ed è possibile che Planck abbia volutamente sottolineato questa affinità per dare al suo argomento una forma familiare e accettabile agli esperti. Ma più importante ancora è il fatto che Planck traduce la transizione sul piano entropico, vedendola come il processo  $(\mathbf{L}_\nu, \mathbf{L}'_\nu) \rightarrow (\mathbf{L}''_\nu, \mathbf{L}'''_\nu)$  che ci fornisce una nuova entropia. Non vi è un analogo di questa similarità nella teoria cinetica dei gas. È tuttavia proprio questa mossa che gli consente di vedere la variazione di entropia come un processo di bilanciamento fra due stadi del processo, ossia di fare per l'entropia quello che la teoria cinetica faceva per l'energia. Applicando all'entropia stessa la procedura affinata per l'energia si ottiene una funzione del tipo  $x \log x$  che aumenta monotonamente (Burbury 1902).

In ultima analisi, quindi, l'influenza di Boltzmann può essere rilevata anche nella generale struttura dell'argomento per l'irreversibilità. Molto probabilmente dopo le distruttive critiche del 1897 Planck cominciò a studiare più attentamente la teoria di Boltzmann per cercare di cogliere lo scheletro argomentativo che consentiva di giungere alla conclusione. Allo stesso tempo, questo scheletro argomentativo non poteva essere riportato di peso nel caso della radiazione. L'analogia doveva essere, per così dire, ragionata. In particolare, si doveva trovare un adeguato analogo delle molecole.

### ***2.5.3 La teoria della radiazione di Planck: una valutazione complessiva***

Come ho già accennato sopra, i risultati finali della quinta comunicazione furono poi riordinati in un articolo destinato a raggiungere un pubblico più vasto (Planck 1900c). Si consideri che i precedenti articoli erano comparso negli atti dell'Accademia Prussiana delle Scienze che godevano di una diffusione ragguardevole, ma comunque inferiore agli *Annalen der Physik*. Questa era quindi la prima occasione in cui Planck esponeva una versione completamente articolata del suo programma.

Se ora diamo uno sguardo d'insieme alla teoria di Planck, possiamo riconoscere che la Pentalogia presenta due diversi argomenti per l'irreversibilità. L'argomento sviluppato nella prima parte si basa sulla definizione di un particolare problema elettromagnetico (il comportamento della radiazione contenuta in una cavità e in interazione con un oscillatore hertziano) che è regolato da certe equazioni e certe condizioni al contorno. Planck cerca quindi di mostrare che le fluttuazioni nella distribuzione spaziale dell'energia tendono a scomparire, ovvero la temperatura tende a diventare uniforme nella cavità. Inoltre, la sua speranza è mostrare che questo processo è unidirezionale poiché il reverse temporale di una soluzione del problema non è a sua volta una soluzione. Di conseguenza, l'unidirezionalità seguirebbe direttamente dalla natura del problema. Questo argomento non necessita di una funzione di entropia: l'entropia è una grandezza macroscopica, mentre l'argomento poggia sulle soluzioni microscopiche del problema.

La speranza che le cose potessero andare così lisce venne tuttavia spazzata via dalla critica di Boltzmann. Nella seconda parte della Pentalogia l'argomento cambia drammaticamente. Il risultato finale è di fatto lo stesso, il sistema raggiunge uno stato stazionario in cui le fluttuazioni sono state cancellate, ma la prova differisce in due punti sostanziali. Primo, si introduce la NRH. La critica di Boltzmann apparentemente aveva aperto il peggiore degli scenari possibili per Planck: l'ingresso del demone della statistica. Partito per fornire una prova 'dinamica' dell'irreversibilità, il programma di Planck rischiava di offrire un nuovo e più convincente esempio della necessità di una concezione probabilistica. Ma con la NRH Planck compì una mossa decisiva. Ancorando il suo discorso al concetto di 'significato fisico' e ad una netta distinzione fra microlivello e macrolivello, Planck ideò un'astuta giustificazione per un'ipotesi che era, in ultima

analisi, di natura probabilistica. Con un *tour de force* concettuale, Planck aveva preso il demone per la coda e l'aveva ricacciato nelle profondità del microcosmo, una parte del mondo che ci è inaccessibile e nella quale, in fondo, neppure vogliamo entrare.

Secondo, si rese necessario introdurre una funzione di entropia. Più di quanto non fosse nella prima versione dell'argomento. L'irreversibilità dipende essenzialmente dal fatto che la NRH consente un'immediata derivazione di un'equazione temporale per il processo e dal fatto che a questo processo può essere ascritta un'entropia che aumenta monotonamente. Fatto questo, restava un problema sul tappeto: fornire un'adequata giustificazione fisica per l'esistenza e l'unicità della funzione di entropia. Senza tale giustificazione, la costruzione di Planck rischiava di rimanere un puro artefatto mentale.

Per concludere, vorrei richiamare l'attenzione su due punti che hanno una certa rilevanza storiografica. Come ho ricordato all'inizio è prassi comune ritenere che l'intero programma di Planck sia stato messo in piedi per ottenere la legge di distribuzione di Wien, ossia la legge di distribuzione dell'energia sulla frequenza. Se però guardiamo da vicino la teoria di Planck, ci accorgiamo che questa lettura è infondata. Il processo irreversibile che Planck concepisce non riguarda affatto la redistribuzione dell'energia fra le frequenze, bensì quella dell'energia nello spazio. Planck mostra che l'effetto dell'oscillatore sull'intensità è quello di renderla uniforme, di smorzarne le differenze in vari punti nello spazio. Se volessimo fare un paragone termodinamico, potremmo dire che la teoria di Planck è una teoria della conduzione termica: essa mostra come si può raggiungere uno stato di temperatura uniforme a partire da differenze di temperatura in punti diversi della cavità. In effetti, la legge di Wien compare proprio alla fine della quinta comunicazione e Planck la introduce pressoché senza alcun commento.

In realtà ciò che gli oscillatori fanno è privare il campo originario di ogni direzione e piano di polarizzazione privilegiato e quindi la diffondono nello spazio in modo uniforme. Nella teoria di Planck la radiazione ha una distribuzione di energia sulle frequenze che è *fin dall'inizio* stazionaria. Tuttavia la radiazione non è 'nera' in quanto non è uniforme rispetto alla distribuzione spaziale. Ma quando il processo di interazione con gli oscillatori è giunto alla fine si ha una radiazione che è in equilibrio termico rispetto alle frequenze, isotropa e omogenea e *perciò* è una radiazione nera e *perciò* è descritta dalla legge di Wien.

Ciò non significa che la legge di Wien non giochi un ruolo impor-

tantissimo, ma non quello che gli viene solitamente attribuito dalla letteratura come punto culminante del programma. La legge di Wien è cruciale poiché nell'argomento di Planck ad essa viene legato il destino dell'entropia. L'entropia di Planck — che ho suggerito essere stata ricavata precisamente dalla legge di Wien — ottiene una plausibilità fisica dal fatto che conduce ad un'espressione ben confermata empiricamente. Da questo punto di vista la legge di Wien regge l'intero argomento di Planck: il suo crollo significherebbe il crollo dell'entropia e, a cascata, il fallimento dell'argomento dell'irreversibilità e del programma di Planck. La relazione concettuale che collega la legge di Wien con la teoria di Planck è quindi molto più sottile di quanto viene solitamente ritenuto e spiega meglio la forte reazione che Planck avrà ai problemi empirici connessi con la legge di Wien che vedremo nel prossimo capitolo.

Il secondo punto che vorrei menzionare riguarda l'analogia con la teoria cinetica. A prima vista si potrebbe pensare che nella teoria di Planck gli oscillatori svolgano lo stesso ruolo che nella teoria cinetica è svolto dalle molecole. Questa identificazione passa attraverso la considerazione che l'equilibrio si raggiunge con l'interazione radiazione-oscillatore, in qualche modo analogo alle collisioni fra molecole. Porre l'analogia in questo modo sarebbe tuttavia un errore. In primo luogo non abbiamo mai a che fare con 'oscillatori', ma semmai con l'energia degli stessi. In secondo luogo, l'energia dell'oscillatore non è un'entità elementare, ma un fascio di radiazione costituito da molte componenti di Fourier. Sono piuttosto queste componenti di Fourier ad essere l'analogo delle molecole nella teoria cinetica. Questo punto è cruciale per comprendere il rapporto fra la teoria cinetica e la teoria della radiazione.

È d'altra parte il confronto fra il caos molecolare e la NRH che ci conduce verso questa lettura. La NRH, si ricordi, riguarda il modo in cui sono distribuite le componenti di Fourier, non i singoli oscillatori. Un oscillatore a frequenza  $\nu$  non interagisce con una radiazione monocromatica  $\nu$ , ma con un'intensità complessa a sua volta formata da molte componenti. Questa è esattamente l'essenza dell'introduzione dell'oscillatore analizzante. Quest'ultimo concetto ha come conseguenza che l'oscillatore risponde ad un gruppo di componenti di Fourier elementari allo stesso tempo. Nel suo completo e splendido isolamento, l'oscillatore è molto più simile ad un ensemble di Gibbs che ad una molecola di Boltzmann. Come vedremo nel prossimo capitolo, Planck sarà esplicito su questo punto nel marzo 1900, ma è importante ribadirlo fin d'ora: il microstato elementare di Planck, in ultima analisi, *non è costituito da corpuscoli, ma da on-*



*de.* Quando Planck sarà costretto ad applicare gli argomenti combinatori direttamente a questo nuovo tipo di microstato, il risultato sarà esplosivo.



## Capitolo 3

### 1900: Il demone liberato

#### 3.1 Da marzo ad ottobre

##### 3.1.1 *Questioni ancora aperte*

La Pentalogia si era chiusa in modo piuttosto soddisfacente per Planck. Il percorso si era rivelato ben più accidentato del previsto, ma alla fine si era giunti alla meta desiderata. Planck era riuscito a mostrare che l'azione degli oscillatori lineari sul campo elettromagnetico consiste in una ridistribuzione spaziale dell'intensità di radiazione sullo spazio così che dopo un certo tempo il campo diviene uniforme e isotropo. Più importante ancora, egli aveva mostrato che questo processo era irreversibile secondo canoni accuratamente stabiliti. È infatti possibile definire opportune funzioni di entropia connesse all'azione degli oscillatori e del campo tali che l'entropia totale del sistema aumenta monotonamente nel tempo e raggiunge il livello massimo nel caso di equilibrio.

Tuttavia in questa teoria alcuni aspetti restavano in attesa di chiarimento. In primo luogo c'era la NRH. Stimolato dalle critiche di Boltzmann, Planck aveva dovuto introdurre un'assunzione di tipo statistico. Con alcuni ingegnosi accorgimenti, tuttavia, era riuscito a giustificare tale assunzione sulla base della nostra ignoranza dei processi microscopici. Questa mossa era per lui essenziale: poiché il livello microscopico non deve giocare alcun ruolo decisivo quando si giunge alle conseguenze macroscopiche, possiamo tranquillamente rubricare la NRH come 'male necessario'. Nella

quinta parte della Pentalogia Planck aveva persino rinunciato alla formulazione specifica e ristretta adottata nella quarta limitandosi a parlare della distribuzione delle componenti di Fourier nell'intensità di radiazione.

Più serio era il problema della prova di irreversibilità. La funzione di entropia usata da Planck nel 1899 aveva un unico argomento in suo supporto: da essa era possibile ottenere la legge di distribuzione di Wien, un risultato teorico ben confermato empiricamente. Per sostenere questo intreccio fra entropia e legge di radiazione Planck aveva introdotto uno 'spostamento virtuale' dell'energia fra diverse frequenze. Questa strategia forniva una certa giustificazione alla scelta della funzione di entropia, ma non era in grado di mostrarne l'unicità. Ci potevano essere altre funzioni altrettanto efficienti nel rappresentare l'entropia. La principale questione che Planck affrontò dopo la Pentalogia fu quindi la prova dell'unicità della funzione di entropia.

### 3.1.2 *Cara vecchia termodinamica*

In marzo 1900 Planck fece un passo avanti in questa direzione, in effetti un progresso che egli considerò decisivo per circa sette mesi. La storia dell'articolo in cui Planck riporta questa sua nuova idea è piuttosto intricata. Una prima versione fu presentata in una sessione dell'Accademia Prussiana all'inizio di febbraio. Nel corso della stessa sessione Max Thiesen lesse un altro importante contributo nel quale egli dimostrava che precedenti misure di Lummer e Pringsheim<sup>1</sup> erano compatibili con un'intera famiglia di leggi di distribuzione (Thiesen 1900):

$$\mathbf{K}_\lambda = T^5 \Psi_m \left[ \frac{x_m}{x} e^{\left(1 - \frac{x_m}{x}\right)} \right]^a \quad (3.1)$$

dove  $x = \lambda T$ , il pedice 'm' sta per i valori alla massima intensità  $\mathbf{K}$ ,  $\Psi_m$  è

---

<sup>1</sup> Lummer e Pringsheim avevano iniziato le loro misurazioni con una cavità nera circa un anno prima, nel febbraio 1899 (Lummer and Pringsheim 1899a). Queste misure erano generalmente in accordo con la legge di Wien benché mostrassero piccole variazioni che furono inizialmente attribuite a difetti sperimentali. Nel novembre dello stesso anno una nuova serie di misure aveva mostrato che quelle deviazioni erano sistematiche nel regime delle grandi lunghezze d'onda (Lummer and Pringsheim 1899b, Kuhn 1978, Kangro 1970). Nel medesimo articolo essi sottolineano anche che la definizione di entropia di Planck non è unica.

il valore massimo diviso per  $T^5$  e  $a$  è il parametro libero che caratterizza la famiglia. La legge di Wien si ottiene quando  $a = 5$ , ma secondo Thiesen l'accordo migliore con i fatti sperimentali si ha quando  $a = 4.5$ . Kuhn ha suggerito che l'articolo pubblicato da Planck in marzo fu costruito sulla base della formula generale di Thiesen che egli conosceva in anticipo. Questo tipo di procedura all'indietro fu effettivamente usata da Planck in varie occasioni, senz'altro nella quinta comunicazione della Pentalogia e molto probabilmente nel dicembre 1900 come avremo modo di vedere. Tuttavia vi è anche un rischio nell'abusare di questo tipo di spiegazione storica. C'è sempre la possibilità di leggere nel testo più di quanto ci sia veramente.

Sia come sia, il 22 marzo 1900 gli *Annalen der Physik* ricevettero un lavoro certamente ricavato dalla comunicazione di febbraio e dedicato ai concetti di entropia e temperatura della radiazione (Planck 1900a). Con questo articolo Planck sperava di chiarire alcune oscurità minori ancora presenti nella Pentalogia, ma, soprattutto, di fornire una nuova e più convincente giustificazione della definizione di entropia del 1899. L'argomento che egli aveva in mente doveva essere conclusivo perché puramente 'termodinamico'. Prima di proporlo in dettaglio, tuttavia, Planck ritorna su alcuni punti che chiariscono aspetti importanti della Pentalogia.

Primo, egli sottolinea che nella sua teoria la legge di Wien è essenzialmente una conseguenza del principio di aumento dell'entropia. Questo è vero, ovviamente, solo se la definizione di entropia è unica, poiché nella parte finale della Pentalogia egli aveva mostrato che la legge di Wien segue in modo deduttivo. Questo passaggio ha tuttavia creato qualche fraintendimento, perché questo è uno di quei casi in cui sembra che la legge di Wien giochi lo stesso ruolo della distribuzione di Maxwell nella teoria cinetica e che la teoria di Planck sia concepita come un meccanismo per raggiungere l'equilibrio dell'energia sulle frequenze. Tuttavia si deve ricordare che tale equilibrio non è l'unica caratteristica della radiazione nera. L'omogeneità è altrettanto importante.<sup>2</sup> Il punto di Planck è quindi che la definizione di entropia si riferisce ad una radiazione che è già in equilibrio per ciò che riguarda la distribuzione di energia sulle frequenze, ma presenta disomogeneità spaziali, viene resa progressivamente omogenea e *a quel punto* è descritta dalla legge di Wien. Si tratta dunque di due processi diversi e indipendenti.

---

<sup>2</sup> In teoria cinetica dei gas solitamente l'omogeneità è inserita fra le assunzioni di partenza.

Secondo, Planck discute più a lungo la differenza fra la teoria del gas e la teoria della radiazione soprattutto riguardo alle questioni legate al disordine. In particolare è molto interessante la seguente considerazione: se si vuole stabilire un'analogia fra i due sistemi teorici, si deve ricordare che le molecole corrispondono a interi fasci di raggi, vale a dire le molte frequenze individuali che definiscono l'interazione fra oscillatore e campo, e che di conseguenza le assunzioni di disordine che riguardano le une devono essere tradotte in disordine che riguarda gli altri (Planck 1900a, 673). Questo è un punto che difficilmente può essere sopravvalutato. Vi è una forte — e naturale — tendenza a ritenere che il terreno d'incontro fra la teoria cinetica di Boltzmann e la teoria della radiazione di Planck sia il microstato inteso da entrambi in senso corpuscolare. Ma il microstato di Planck non è formato dagli oscillatori: questi ultimi sono già collezioni complesse di entità più elementari, ossia le singole componenti di Fourier. Sottolineo ora questo aspetto perché esso diventerà centrale con l'introduzione degli argomenti combinatori.

Diamo ora un'occhiata da vicino all'argomento di Planck. Il punto di partenza è l'equazione (2.86) che rappresenta la conservazione dell'energia per un oscillatore in interazione con il campo e che offre l'occasione per riassumere i principali risultati della Pentalogia. Per fissare le idee si immagini un doppio cono con vertice nel punto in cui si trova l'oscillatore e apertura data dall'angolo solido  $d\Omega$ . Come noto il bilancio energetico dipende dal confronto fra la radiazione emessa e assorbita, mentre la variazione di entropia è data da:

$$dS_t = dS + dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathbf{L}_\nu'' + \mathbf{L}_\nu''' - \mathbf{L}_\nu - \mathbf{L}_\nu') \quad (3.2)$$

con le intensità di entropia che giocano lo stesso ruolo delle intensità di energia. Per semplificare i calcoli, Planck considera uno stato di equilibrio per il campo vicino all'oscillatore. Poiché nei pressi dell'oscillatore il campo si riduce ad una singola componente, possiamo usare una sola intensità  $\mathbf{K}_0$ , in modo che la conservazione dell'energia diviene:

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu U - \frac{2c^2\sigma}{\nu} \mathbf{K}_0 = 0 \quad (3.3)$$

Allo stesso modo si può definire una singola intensità di entropia  $\mathbf{L}_0$ :

$$dS_t = dS + dt \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathbf{L}_\nu''' - \mathbf{L}_0) \quad (3.4)$$

Se la condizione di equilibrio è estesa all'intera cavità abbiamo la ben nota relazione fra energia dell'oscillatore e intensità:

$$U_0 = \frac{c^2}{\nu^2} \mathbf{K}_0 \quad (3.5)$$

A questo punto Planck ipotizza che il sistema sia spostato dallo stato di equilibrio di una quantità molto piccola di energia. Si tratta di una tecnica molto comune nella termodinamica dell'equilibrio: Planck immagina un processo quasi-statico<sup>3</sup> la cui energia è  $U = U_0 + \Delta U$ , dove la quantità  $\Delta U$  è molto piccola. Se l'oscillatore subisce una tale perturbazione dello stato di equilibrio, esso tenderà a ripristinare quest'ultimo con conseguente aumento dell'entropia. La conservazione dell'energia diviene:

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu\Delta U = 0 \quad (3.6)$$

Per studiare l'andamento dell'entropia Planck espande in serie di Taylor la quantità  $\mathbf{L}'''$  in termini di  $\Delta U$  (si può eliminare il pedice  $\nu$  poiché stiamo fissando l'attenzione su un singolo oscillatore). Questa mossa gli consente di ottenere un'espressione per la variazione dell'entropia in funzione delle sole intensità stazionarie (di energia ed entropia):

$$dS_t = dU \left[ \left( \frac{dS}{dU} \right)_0 - \left( \frac{d\mathbf{L}}{d\mathbf{K}} \right)_0 + \left[ \left( \frac{d^2S}{dU^2} \right)_0 - \frac{2\nu^2}{3c^2} \left( \frac{d^2\mathbf{L}}{d\mathbf{K}^2} \right)_0 \right] \Delta U \right] \quad (3.7)$$

È precisamente con questa operazione puramente analitica di calcolare l'espansione di Taylor intorno all'incremento che Planck introduce la derivata seconda dell'entropia rispetto all'energia, una quantità che generalmente non compare in termodinamica e, soprattutto, che dovrà giocare un ruolo guida importante in seguito. Per il secondo principio l'incremento di entropia  $dS_t$  deve essere positivo e, poiché  $dU$  può essere sia positiva che negativa, la quantità fra parentesi deve avere il medesimo segno. D'altra parte  $\Delta U$  ha segno opposto ed è molto piccola, quindi una

---

<sup>3</sup> Vale a dire un processo che si svolge così lentamente che ad ogni variazione<sup>3</sup> il sistema può essere sempre considerato in stato di equilibrio.

condizione sull'entropia può essere trovata con la seguente procedura. Si ponga:

$$\left(\frac{dS}{dU}\right)_0 = \left(\frac{d\mathbf{L}}{d\mathbf{K}}\right)_0 \quad (3.8)$$

da cui è possibile derivare una relazione fra  $\mathbf{L}_0$  e  $S_0$ . Derivando due volte tale relazione si ha:

$$\frac{c^2}{v^2} \left(\frac{d^2S}{dU^2}\right)_0 = \left(\frac{d^2\mathbf{L}}{d\mathbf{K}^2}\right)_0 \quad (3.9)$$

Sostituendo si giunge immediatamente alla generale:

$$dS_t = dU \cdot \Delta U \cdot \frac{3}{5} \frac{d^2S}{dU^2} \quad (3.10)$$

Infine deve essere:

$$\frac{3}{5} \frac{d^2S}{dU^2} = -f(U) \quad (3.11)$$

poiché così ne segue che  $dS_t = -dU \cdot \Delta U \cdot f(U)$ , la quale è una quantità sempre positiva. Planck afferma, pur senza dimostrazione, che queste relazioni, che rappresentano una generalizzazione del secondo principio, valgono per qualunque processo, indipendentemente dalla sua natura quasi-statica. Il punto importante è che esse forniscono un generale legame fra entropia ed energia, qualcosa che Planck deve assolutamente ottenere al fine di ricavare la sua definizione di entropia.

Il secondo passo consiste nello sfruttare un'altra proprietà dell'entropia termodinamica, vale a dire l'estensività.<sup>4</sup> Assumiamo che nella cavità ci siano  $n$  oscillatori. L'estensività di entropia ed energia implica che  $S_n = nS$ ,  $U_n = nU$ ,  $\Delta U_n = n\Delta U$ ,  $dU_n = ndU$ , ma che dire della relazione:

$$\frac{d^2S_n}{dU_n^2} = -f(U_n) \quad (3.12)$$

ossia: la dipendenza di  $S$  da  $U$  può essere estesa nella stessa forma anche a  $S_n$  e  $U_n$ ? Questa estensione non è affatto semplice da giustificare poiché riguarda l'entropia in quanto tale mentre, come noto, in termodinamica è la

---

<sup>4</sup> L'entropia, come tutte le funzioni di stato tra cui l'energia, è una grandezza estensiva, ossia l'entropia di un sistema formato da molte parti è uguale alla somma delle entropie delle singole parti.



*differenza* di entropia ad essere una quantità fisicamente definita. Con un argomento molto rapido e tutt'altro che chiaro, Planck sostiene che la relazione di cui sopra vale appunto per la differenza di entropia (Kuhn 1978, 95-96) e che la conseguenza formale è:

$$f(nU) = \frac{1}{n} f(U) \quad (3.13)$$

da cui segue immediatamente:

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U} \quad (3.14)$$

dove  $\alpha$  è una costante. È proprio questa la relazione cui Planck voleva disperatamente giungere. Una doppia integrazione, infatti, conduce subito alle equazioni:

$$S = -\alpha U \log(\beta U), \quad L = -\alpha K \log\left(\frac{\beta c^2}{v^2} K\right) \quad (3.15)$$

Se poi si applica la definizione di temperatura si ottiene che le costanti  $\alpha$  e  $\beta$  dipendono dalla frequenza mediante le costanti universali  $a$  e  $b$  e che la legge di Wien è un'immediata conseguenza. Si noti la forza di questo argomento: combinando una quantità ottenuta analiticamente (la derivata seconda dell'entropia) con una proprietà fondamentale (estensività dell'entropia) Planck è riuscito a costruire una giustificazione della definizione di entropia che non dipende da assunzioni specifiche sul sistema oltre a quelle che costituiscono la parte elettromagnetica della sua teoria. Al di là di alcuni passaggi oscuri e verosimilmente *ad hoc*, il suo argomento è, nella sostanza, puramente termodinamico. Sono proprio questi gli argomenti che Planck apprezzava di più, quelli sui quali intendeva fondare il suo programma nella parte iniziale della Pentalogia. La procedura di marzo mostra in modo generale e diretto che la definizione di entropia proposta nel 1899 è la più semplice tra quelle che consentono di ottenere la legge di Wien.

È tuttavia necessario aggiungere qualche commento sulla cruciale equazione (3.13). In breve essa dice che la reciproca relazione fra entropie ed energie degli oscillatori è tale da soddisfare completamente l'additività delle energie coinvolte. L'equazione fu criticata da Wien nell'agosto del 1900 mediate un argomento molto penetrante che coglieva appieno il succo della questione. Wien fece notare che se l'aumento dell'entropia, così

come Planck lo presenta nel suo articolo, richiede almeno due oscillatori — mentre si ricordi che nella Pentalogia in effetti un oscillatore era sufficiente — allora non si può sostenere che gli oscillatori sono indipendenti. Tuttavia, se sono reciprocamente dipendenti, allora la relazione (3.13) non può essere vera poiché essa vale per sistemi indipendenti. Oltre all'obiezione formale immediata la critica di Wien coglieva un ulteriore aspetto: per la prima volta Planck sembrava suggerire che l'aumento dell'entropia è un fenomeno che richiede la collaborazione di molti oscillatori, seppur l'oscillatore non sia affatto l'analogo delle molecole della teoria dei gas. Nonostante non si sia esibito alcun meccanismo per cui un oscillatore può interagire con un altro a diversa frequenza, per concludere l'argomento è necessario assumere che un certo numero di essi sia presente.

## 3.2 Da ottobre a dicembre: il demone liberato

### 3.2.1 *Non poteva essere così facile*

Le speranze di Planck di aver finalmente colmato le lacune rimaste nella Pentalogia non durarono che pochi mesi. In ottobre egli scoprì che la legge di Wien, su cui poggiava gran parte del suo argomento per l'irreversibilità, non era valida in ogni regione dello spettro o per ogni temperatura. Per comprendere le ragioni e l'impatto di questo risultato dobbiamo fare un salto indietro e ricostruire le intricate vicende teoriche e sperimentali che si svilupparono nel 1900 intorno alla legge del corpo nero.<sup>5</sup>

Il motivo per cui fin da subito l'attenzione degli esperti si era concentrata sulla derivazione planckiana della legge di Wien anziché sul significato generale del suo programma era che la determinazione della corretta legge di radiazione del corpo nero era uno dei problemi più scottanti nel circolo berlinese (Hoffmann 2001). Fin dall'inizio degli anni Novanta vi era stata una stretta collaborazione fra teorici e sperimentali e alcune condizioni generali sulla legge erano state ottenute studiando le caratteristiche della radiazione scoperte con l'indagine empirica. Valeva anche in viceversa. Nel 1899 Otto Lummer (1860-1925) ed Ernst Pringsheim (1859-1917) criticarono la derivazione che Wien aveva dato della sua legge di ra-

---

<sup>5</sup> Per un'analisi completa e per i dettagli tecnici riguardanti gli apparati sperimentali si rimanda al classico (Kangro 1970).

diazione, sostenendo che essa era inconsistente con i principi della teoria cinetica su cui si basava (Lummer and Pringsheim 1899b). La nuova derivazione fornita da Planck alla fine dello stesso anno aggiunse dunque un nuovo elemento alla discussione.

Nel giugno del 1900 John William Strutt, terzo Barone di Rayleigh (1842-1919) ne buttò sul tavolo un altro (Rayleigh 1900). Lord Rayleigh era un grande esperto di teoria cinetica e di teoria del suono. La sua specialità era appunto lo studio di vibrazioni meccaniche non dissimili da quelle che animano i campi elettromagnetici. La critica di Rayleigh si concentrò sulla legge di Wien (qui espressa in termini di lunghezze d'onda):

$$K d\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} d\lambda \quad (3.16)$$

in virtù soprattutto del fattore esponenziale che dipende dal prodotto  $\lambda T$ . Era noto che quel fattore permetteva una buona interpretazione dei risultati sperimentali a corte lunghezze d'onda e basse temperature, ma le conseguenze quando  $\lambda T$  cresce non convincevano Rayleigh. In particolare, egli sottolineò che se la temperatura sale oltre i 1000 °K e  $\lambda > 60\mu$ , l'intensità di radiazione si attesta su un valore limite. Dal punto di vista della teoria cinetica — e anche dell'intuizione — questa è una conseguenza sospetta perché si dovrebbe pensare che l'intensità dell'energia aumenti costantemente con la temperatura: altrimenti che ne è dell'energia in disavanzo? Usando argomenti tratti dall'acustica, Rayleigh in effetti concluse che l'intensità deve aumentare proporzionalmente alla temperatura e propose la seguente legge:

$$K d\lambda = \frac{c_1}{\lambda^4} T e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} d\lambda \quad (3.17)$$

L'equazione (3.17) era chiaramente il frutto di un compromesso perché combinava la prima parte (derivante dalla meccanica statistica classica) con il termine esponenziale di Wien. Che i problemi si nascondessero nel valore del prodotto  $\lambda T$  era però un'osservazione più che giusta. Il 18 settembre 1900 Lummer e Pringsheim presentarono al congresso degli scienziati tedeschi ad Aachen risultati sperimentali che avevano già comunicato nella famosa seduta del 2 febbraio, ma che ora erano stati definitivamente stabiliti (Lummer and Pringsheim 1900). I due sperimentatori avevano esteso le loro ricerche nella regione di lunghezze d'onda comprese fra  $12\mu$  e  $18\mu$  con un intervallo di temperatura che andava approssimativamente da 85 a 1800 °K. Si era ancora ben lontani dal valore  $\lambda T = 60000\mu \cdot ^\circ K$

menzionati da Rayleigh, ma i risultati furono comunque rivelatori. Esisteva infatti una deviazione sistematica rispetto alla formula di Wien, che si manifestava all'aumentare del prodotto  $\lambda T$ . La conclusione, apparentemente inevitabile, di Lummer e Pringsheim fu che era necessario introdurre una qualche forma di dipendenza proporzionale dalla temperatura.

L'ultimo pezzo del mosaico venne però da altri due abili sperimentatori berlinesi, ossia Heinrich Rubens (1865-1922) e Ferdinand Kurlbaum (1857-1927). Agli inizi di ottobre essi estesero l'intervallo di misurazioni fino a  $\lambda = 51.2\mu$  e una temperatura di 1773 °K superando anche il valore  $\lambda T$  di Rayleigh. Planck era amico personale di Rubens: in un drammatico, scientificamente parlando, pomeriggio del 7 ottobre quest'ultimo e la moglie visitarono Planck a casa sua e Rubens lo informò che per le grandi lunghezze d'onda la legge di Wien era insostenibile e doveva essere sostituita da una formula simile alla (3.17) (Hettner 1922). Verosimilmente Planck trovò la formula che interpretava correttamente i dati la sera stessa di quel 7 ottobre. Ma il punto, ovviamente, era un altro. Se la legge di Wien non aveva validità universale, l'entropia elettromagnetica, legata a filo doppio con la legge di radiazione, era altrettanto limitata e un'entropia non assolutamente valida non poteva fondare l'argomento di Planck nel modo che Planck desiderava. Ancora una volta, come dopo le critiche di Boltzmann, era l'irreversibilità assoluta ad essere in pericolo. E ancora una volta, Planck si rivolse al demone.

## 3.2.2 *Qualunque porto nella tempesta*

### 3.2.2.1 La teoria di Planck: un problema storiografico

Essendo l'atto di nascita di una delle più importanti teorie scientifiche contemporanee, la teoria della radiazione nera di Planck del 1900 è stata oggetto di numerosi studi storiografici, varie tesi ed altrettante congetture. Nella parte restante di questo capitolo avrò modo di accennare alle diverse posizioni che sono state sostenute a riguardo di questo episodio storico, ma vorrei cominciare con alcune considerazioni generali che serviranno ad inquadrare il mio approccio.

L'elaborazione della teoria originaria, quella su cui l'attenzione di molti storici si è focalizzata, copre un periodo di tre mesi da ottobre 1900 a gennaio 1901 ed è diluita in tre articoli molto diversi l'uno dall'altro. Le

prime due comunicazioni, in ottobre e in dicembre (Planck 1900b,d), furono pensate per essere lette di fronte alla Società Tedesca di Fisica e ivi commentate con apposita discussione. In altri termini, erano principalmente il materiale su cui la discussione avrebbe dovuto svilupparsi con ulteriori chiarimenti, approfondimenti e così via. Ad esempio, nell'articolo di dicembre Planck si rivolge all'uditorio rammentando che «non desidero fornire qui [una completa] deduzione [...] sistematica e dettagliata, ma piuttosto spiegarvi il più chiaramente possibile, quello che è il vero nucleo della teoria» (Planck 1958, I, 699). Il terzo articolo (Planck 1901) è l'unico documento effettivamente redatto come un articolo concluso e adatto alla pubblicazione. Il materiale storico in nostro possesso è dunque ben lungi dal rappresentare una sequenza completa e ben definita di passi successivi. Si tratta piuttosto della manifestazione superficiale di un percorso sotterraneo molto più intricato, tortuoso quando non addirittura contraddittorio.

Per questa ragione è pericolosamente fuorviante tentare di organizzare il materiale pubblicato da Planck in modo da derivarne una stringente sequenza di argomentazioni. Più probabilmente Planck non seguì una linea continua e coerente durante la sua lotta contro gli enigmi della radiazione del corpo nero, ma piuttosto lavorò in parallelo con differenti approcci, parti di argomenti, intuizioni euristiche, condizioni generali che prima giocarono un ruolo essenziale e poi sparirono dalla circolazione e così via. I lavori pubblicati portano tracce di questo processo, per così dire 'in multitasking', tracce che, se rendono complessa la lettura della strada che condusse alla soluzione finale, la arricchiscono anche di dettagli sulla scienza al lavoro.

Per queste ragioni, in questo capitolo mi asterrò il più possibile dal tentativo di una ricostruzione organica degli argomenti di Planck quale è stata tentata in precedenza nella letteratura. Ho invece scelto di adottare un approccio che chiamerò, con un certo abuso di linguaggio, 'decostruzionista'. Aniché concentrarsi su una narrazione strutturata del percorso di Planck dalla crisi alla soluzione, cercherò di isolare gli elementi essenziali del suo ragionamento e di attribuire loro opportuni pesi relativi all'interno della generale economia del ragionamento stesso. Il risultato non è tanto un sequenza di passi, eventualmente interrotti da brusche svolte, quanto invece una successione di fasi nelle quali Planck fa uso di ordini di considerazioni diversi fra loro. Ciò dovrebbe restituire la sensazione di precarietà e di contingenza che lo stesso Planck deve aver provato di fronte al suo risultato di dicembre 1900: nonostante la legge di radiazione fosse empi-

ricamente soddisfacente, pressocchè tutto ciò a cui essa era stata originariamente collegata era mutato radicalmente. L'intera procedura di Planck e in modo particolare l'ipotesi quantistica si trovò, nel dicembre 1900, in uno stato di totale 'isolamento epistemico'. L'unità concettuale della teoria della radiazione si era persa per strada e il tentativo di ripristinarla, come vedremo, portò come frutto una fisica completamente diversa.

Vediamo dunque in cosa consistono le varie fasi del processo. Il primo problema che Planck dovette affrontare riguardava il fallimento sperimentale della legge di Wien. Come si è visto, in marzo Planck aveva escogitato un argomento termodinamico molto generale dal quale la legge di Wien seguiva in modo diretto. Di fronte alla necessità di modificare la legge empirica della radiazione, la prima naturale strategia di Planck fu quella di ripartire dal suo argomento termodinamico per tentare di capire cosa non aveva funzionato. Nel lavoro di ottobre, Planck tentò quindi di integrare la nuova legge di radiazione con l'argomento di marzo. Il tentativo di dare un fondamento termodinamico alla nuova legge naufragò molto presto lasciando Planck senza concreti punti di riferimento. Fra la fine di ottobre e dicembre egli dovette tentare altre strade.

La seconda fase consiste nella decisione di adottare gli argomenti combinatori. Sui motivi che spinsero Planck a questo passo ci possono essere solo speculazioni, alcune delle quali, tuttavia, abbastanza verosimili. In particolare, è plausibile che questa decisione sia stata incoraggiata da varie manipolazioni della funzione di entropia, guidate dal fatto che Boltzmann, nel 1877, aveva usato analoghi argomenti per ottenere una potente e versatile espressione dell'entropia. Dopo aver deciso di usare le tecniche combinatorie, Planck probabilmente lavorò in parallelo fra l'entropia di Boltzmann e quella della radiazione usando anche porzioni del suo argomento di marzo. Verosimilmente, questo lavoro lo portò a definire l'essenza del 'principio di Boltzmann'<sup>6</sup> che poi utilizzerà costantemente in seguito. In generale, credo che Planck giunse ad un'espressione combinatoria dell'entropia della radiazione prima di avere una chiara idea del suo significato.

---

<sup>6</sup> Con 'principio di Boltzmann' si intende la proporzionalità fra l'entropia  $S$  e la probabilità di stato  $W$  mediante la relazione  $S = k \log W$ , dove  $k$  è la cosiddetta costante di Boltzmann. Come noto Boltzmann non scrisse mai la relazione come è oggi conosciuta — e che ironicamente appare sul suo monumento funebre — bensì una versione più complessa per il caso speciale del gas ideale. Appartiene a Planck il merito di aver elevato il principio di Boltzmann al livello di strumento teorico generale che occupò in seguito.



**Figura 3.1** Max Planck, la prima moglie e il figlio Erwin durante una passeggiata nel Grunewald, la foresta ai margini di Berlino. Fu durante una di queste passeggiate, nel tardo autunno del 1900, che Planck confessò al figlio di esser giunto a una scoperta di prima grandezza, comparabile solamente a quelle di Newton.

Questo passo aprì una terza fase, la costruzione di un opportuno modello combinatorio per l'entropia della radiazione. Nuovamente, il confronto con Boltzmann si rivelò fondamentale: Planck dovette adattare la teoria combinatoria che il fisico austriaco aveva proposto nel 1877 al caso del suo sistema di oscillatori. Ciò lo condusse a studiare più approfonditamente i modelli combinatori che sorreggono il formalismo statistico di Boltzmann. Una delle mie tesi centrali è che alla fine di questa ricerca Planck si rese conto di come il rapporto fra tale formalismo e la sua interpretazione di termini di distribuzione di oggetti in scatole — per così dire — è molto meno stringente di quando pensasse. In particolare, il formalismo statistico, che Planck era ormai rassegnato ad usare, non determinava univocamente un modello combinatorio, ma era invece compatibile con diverse interpretazioni. Fu questa scoperta ad incoraggiare in Planck un atteggiamento neutrale e non impegnato a riguardo del significato fisico della procedura statistica che aveva introdotto. In ultima analisi, il demone statistico veniva nuovamente esorcizzato come una comoda ricetta per descrivere il comportamento di fenomeni microscopici, senza alcuna necessità di vedere in essa una descrizione del mondo fisico così come esso realmente è.

### 3.2.2.2 Oltre la legge di Wien...

Come si è visto, Planck seppe che la legge di Wien non era valida nel regime delle grandi lunghezze d'onda il 7 ottobre 1900, grazie ad una comunicazione confidenziale di Heinrich Rubens. Il 19 ottobre i risultati sperimentali di Rubens e Kurlbaum, unitamente alle ricerche di Lummer e Pringsheim furono presentate davanti alla Società di Fisica tedesca. In quell'occasione, Planck formulò la sua prima reazione alle novità sperimentali (Planck 1900b). Questo breve scritto non contiene alcuna effettiva derivazione teorica della legge di radiazione, ma è importante per comprendere quali punti di partenza concettuali Planck aveva per ricostruire il suo programma.

In modo abbastanza naturale, Planck cercò di salvare ciò che rimaneva del suo ingegnoso argomento di marzo. Come abbiamo visto, in quell'articolo egli aveva tratto il massimo dall'applicazione della termodinamica alla radiazione di cavità. Usando il principio di aumento dell'entropia era stato possibile derivare l'equazione (3.11) fra la variazione dell'entropia e l'energia media di un oscillatore. Per determinare la funzione arbi-



traria  $f(U)$  Planck aveva poi fatto ricorso alla proprietà di estensività che l'entropia deve necessariamente soddisfare. Questo lo aveva condotto alla seguente relazione:

$$-dU_n \cdot \Delta U_n \cdot f(U_n) = -n \cdot dU \cdot \Delta U f(U) \quad (3.18)$$

Il lato destro di questa equazione rappresenta un'applicazione della proprietà di estensività: se consideriamo un sistema di  $n$  oscillatori identici e mutuamente indipendenti, l'energia e l'entropia del sistema saranno  $n$  volte più grandi dell'entropia e dell'energia di un singolo oscillatore. Nel lato sinistro, quindi, compariva la variazione di entropia del sistema considerato come un intero e non come somma di molti oscillatori. L'equazione (3.13) deriva immediatamente dall'estensività dell'energia che Planck assume dalla termodinamica, per cui  $dU_n = n dU$  e  $\Delta U_n = n \Delta U$ . L'equazione (3.13) è una relazione funzionale fra l'energia media di un oscillatore singolo e quella di un insieme di  $n$  oscillatori e consente di ottenere la legge di Wien con alcuni calcoli elementari che Planck non esplicita mai, ma che svilupperemo ora. Derivando la (3.13) rispetto a  $n$  si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} f(nU) &= \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{n} f(U) \right] \\ U f'(nU) &= -\frac{1}{n^2} f(U) \end{aligned}$$

Usando ora nuovamente la (3.13):

$$\frac{f'(nU)}{f(nU)} = -\frac{1}{nU} \quad (3.19)$$

Se la costante viene scelta in modo appropriato, questa relazione produce le due equazioni funzionali:

$$f(nU) = \frac{\text{costante}}{nU} \quad f(U) = \frac{\text{costante}}{U} \quad (3.20)$$

da cui segue immediatamente:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\alpha}{U} \quad (3.21)$$

Questa formula può essere integrata e si può fare affidamento sulla relazione termodinamica  $dS/dU = 1/T$  per introdurre la dipendenza dalla

temperatura. La dipendenza dalla frequenza deriva dall'applicazione della legge di spostamento secondo la quale l'entropia è una funzione universale del rapporto  $U/\nu$ . Mettendo insieme queste operazioni l'energia media dell'oscillatore risulta essere:

$$U_\nu = b\nu e^{-a\nu/T} \quad (3.22)$$

Questa equazione conduce subito alla distribuzione di Wien ricordando la relazione esistente fra densità di energia nella cavità ed energia media dell'oscillatore che Planck aveva ricavato con mezzi puramente elettromagnetici:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U_\nu d\nu \quad (3.23)$$

Questo splendido argomento è implicito nell'articolo di ottobre e Planck allude ad esso per sommi capi. Di fronte al fallimento della legge di Wien, Planck cercò di modificare qualche passaggio di questa stringente catena deduttiva al fine di cambiare il risultato finale. La sua attenzione ricadde sul comportamento degli oscillatori nella cavità e più specificatamente sull'equazione (3.18) che non poteva più essere considerata corretta. Nell'articolo di ottobre Planck lo ammette esplicitamente e afferma che il lato sinistro dell'equazione non fornisce ciò per cui era stato introdotto, ossia la variazione infinitesima di entropia di un sistema di molti oscillatori (Planck 1900b):

Si potrebbe considerare la possibilità, anche se non sarebbe facile a comprendersi e in ogni caso difficile da provarsi, che l'espressione sul lato sinistro [dell'equazione (3.18)] non abbia il significato generale che gli ho attribuito in precedenza, in altre parole: i valori di  $U_n$ ,  $dU_n$  e  $\Delta U_n$  non sono da soli sufficienti a determinare il cambiamento di entropia che si sta considerando, ma la stessa  $U$  deve essere nota.

Nel 1900 Planck non è tuttavia affatto chiaro sulle vere ragioni del problema. Di fatto egli si limita a dire che questa equazione deve essere sostituita. In effetti egli chiarirà il punto solo molto più tardi, nell'ultima sezione della *Wärmestrahlung* (Planck 1906, 217-220). In sostanza si tratta dell'obiezione già anticipata da Wien e Lummer nell'agosto 1900: l'aumento di entropia del sistema non dipende solo dalla frequenza e dalle variazioni dell'energia, ma anche dal numero di oscillatori  $n$ . Se però il numero di oscillatori interviene direttamente nella determinazione del cambiamento di entropia, come si può sostenere che essi sono mutuamen-

te indipendenti? E, soprattutto, come si può sostenere che l'irreversibilità ha a che fare con la redistribuzione spaziale dell'intensità e non con la redistribuzione delle energie sulle frequenze?

Thomas Kuhn ha suggerito che queste riflessioni abbiamo portando Planck alla necessità di sostituire la fondamentale assunzione di questa formula, ossia che  $U_n = nU$ , con un calcolo diretto del modo in cui l'energia di un insieme di oscillatori si ripartisce su ognuno di essi. In altri termini dovremmo leggere questa relazione non come la costruzione di un sistema di molti oscillatori, dato uno, ma piuttosto come una regola per calcolare l'energia media di un oscillatore in un sistema di molti. È possibile che questa considerazione abbia giocato un ruolo nella decisione di Planck di adottare gli argomenti combinatori.

V'è però un altro interessante punto da tenere presente. Nell'articolo di ottobre Planck calcola l'espressione per la derivata seconda dell'entropia richiesta dalla corretta funzione di distribuzione. Nel far questo egli cerca di reimpostare il problema nei termini del suo argomento di marzo, per tentare di trovare la via alla soluzione definitiva. Planck già sapeva che la legge di Wien, valida per le alte frequenze, segue dall'equazione (3.21); per le basse frequenze, invece, i risultati di Rubens suggerivano che la seguente espressione diviene dominante:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\text{costante}}{U^2} \quad (3.24)$$

Un'ovvia interpolazione fra le due fornisce la seguente espressione:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\alpha}{U(\beta + U)} \quad (3.25)$$

Nel commentare questa espressione Planck aggiunge un'ulteriore interessante indicazione:

Questa è di gran lunga la più semplice delle espressioni che conducono [all'entropia] come funzione logaritmica [dell'energia] — come suggerito da considerazioni di probabilità.

Non è semplice interpretare questo commento. Da una parte esso sembra insinuare il sospetto che Planck avesse pensato alla relazione fra entropia e probabilità già al tempo della quarta comunicazione, poiché la prima definizione di entropia è  $S = \log U$ . Dall'altra parte nulla nella seconda porzione della Pentalogia fa pensare che Planck avesse in mente di fondare la nozione di entropia sulla procedura statistica di Boltzmann.

Sembra più verosimile che egli stia considerando ora il percorso statistico come una possibile via d'uscita anche se, a questo livello, non ha alcuna dettagliata derivazione da proporre. È questo un esempio abbastanza illustrativo di quello stretto intreccio fra considerazioni e spunti diversi cui accennavo in precedenza.

Prima di imbarcarsi nella ricerca di un'adeguata procedura statistica, Planck esplora le potenzialità offerte dal suo precedente approccio termodinamico. Questa strada si rivelerà tuttavia poco fruttuosa e in seguito la derivata seconda dell'entropia non giocherà più un ruolo attivo. Si tratta però di un elemento storicamente importante. Esso ci suggerisce che il primo tentativo di Planck andò nella direzione di un riadattamento dell'argomento di marzo sul quale egli aveva riposto tanta fiducia. Questo spiega perché, oltre alla derivata seconda dell'entropia egli tentò di costruire una soluzione su altri due elementi derivanti da quell'argomento. In primo luogo il fatto che molti oscillatori, e non solo uno, sono richiesti per calcolare l'aumento dell'entropia. Il fatto che l'entropia richiede molti oscillatori potrebbe averlo condotto verso l'idea del disordine e della probabilità che egli menziona brevemente nel suo articolo. In secondo luogo la proprietà di estensività deve entrare in qualche modo nella derivazione in quanto caratteristica essenziale dell'entropia.

### 3.2.2.3 ... e verso i metodi combinatori

A questo punto Planck aveva a disposizione la formula corretta e una serie di importanti condizioni che dovevano giocare qualche ruolo, anche se non era ben chiaro quale. Nell'articolo di ottobre, tuttavia, egli non aveva proposto alcuna plausibile deduzione teorica della formula e la sua critica della procedura di marzo non era stata ulteriormente sviluppata. È ben noto che, alla fine, Planck propose una derivazione basata sull'uso di metodi combinatori molto simili a quelli usati da Boltzmann nel 1877. La seconda fase riguarda quindi la domanda: come Planck giunse alla decisione di usare argomenti combinatori che mai prima d'allora aveva apprezzato e che anzi aveva sempre criticato?

Curiosamente, questa domanda centrale è stata sempre abbastanza trascurata dagli storici. In parte perché, come abbiamo visto, i riferimenti di Planck alla probabilità sono a volte difficili da collocare. Inoltre spesso si considera scontato questo passaggio anche sulla base della risposta che Leon Rosenfeld ha cercato di dare molti anni fa (Rosenfeld 1936). Rosenfeld

suggerì che la dipendenza fra entropia e statistica fosse implicita in alcune semplici manipolazioni algebriche della legge di radiazione. Per capire di cosa si tratta, partiamo dalla legge come la scriveremmo oggi:

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3.26)$$

Ora, è facile da questa formula ottenere l'inverso della temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu} \ln \left( \frac{h\nu + U}{U} \right) = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (3.27)$$

Un'integrazione di questa equazione fornisce subito la seguente espressione dell'entropia:

$$\begin{aligned} S_\nu &= \frac{k}{h\nu} \int \ln \left( \frac{h\nu + U}{U} \right) dU \\ &= \frac{k}{h\nu} \left[ h\nu \ln(h\nu + U) + U \ln \left( \frac{h\nu + U}{U} \right) \right] + C \\ &= k \left[ \left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right) \ln \left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right] + k \ln h\nu + C \end{aligned} \quad (3.28)$$

Dimentichiamoci per un attimo della costante additiva. Possiamo allora scrivere:

$$S_\nu = k \ln \frac{\left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right)^{\left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right)}}{\left( \frac{U}{h\nu} \right)^{\left( \frac{U}{h\nu} \right)}} \simeq k \ln \frac{\left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right)!}{\left( \frac{U}{h\nu} \right)!} \quad (3.29)$$

dove nel secondo passaggio si è usata l'approssimazione di Stirling 'al contrario', per così dire, ossia per passare dagli esponenziali al fattoriale. Al di là dell'uso della costante  $h$  per semplificazione grafica, questa formula è perfettamente compatibile con lo stato della conoscenza di Planck intorno a ottobre-novembre. Essa non contiene di fatto altro che manipolazioni formali elementari della funzione di distribuzione. Il risultato finale di queste manipolazioni ha la stessa forma generale del principio di Boltzmann ( $S = k \log W$ ) e l'argomento del logaritmo ha una chiara familiarità con un'espressione combinatoria, vista la presenza di fattoriali. In effetti, come vedremo tra poco, questa equazione è molto simile alla definizione di entropia che Planck adottò nell'articolo di dicembre e su cui costruì la

sua derivazione. Rosenfeld, pertanto, mise insieme queste due evidenze e suggerì che Planck lavorò all'indietro sulla legge di distribuzione, arrivò alla formula di cui sopra, notò la somiglianza con un'analogia formula di Boltzmann nel 1877 che aveva fondamento combinatorio e, di conseguenza, cercò anch'egli un fondamento combinatorio.

Questo suggerimento di Rosenfeld è importante e coglie senza dubbio alcuni elementi essenziali del percorso di Planck. È infatti verosimile, dato il ruolo centrale del concetto di entropia, che Planck derivò l'espressione (3.29) a partire dalla legge di distribuzione. Ma la somiglianza formale con la formula di Boltzmann fu il vero fattore che lo condusse all'adozione di metodi combinatori? Questo passaggio dell'argomento di Rosenfeld sembra più dubbio. L'aspetto vagamente 'combinatorio' del logaritmo è ancora insufficiente per giustificare un cambiamento tanto radicale di rotta. In primo luogo, si deve chiarire il ruolo del rapporto  $U/h\nu$  che, in un calcolo combinatorio, dovrebbe essere un numero intero, ma fisicamente è il rapporto fra l'energia media e una qualche quantità dipendente dalla frequenza caratteristica. In secondo luogo, non è per nulla ovvio costruire un modello statistico che corrisponda a quella formula. Tanto è vero che il modello che alla fine Planck elaborerà nell'articolo di dicembre non è affatto l'unico possibile. Nel 1910 Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) mostrerà che si può giungere allo stesso risultato seguendo una procedura molto più simile a quella originariamente seguita da Boltzmann (Lorentz 1910). In altri termini, rendere concreta l'intuizione che la probabilità debba giocare un ruolo nella funzione di entropia è un processo intricato di cui l'osservazione di Rosenfeld costituisce un momento accompagnato da altri analoghi momenti, come abbiamo visto nella citazione dall'articolo di ottobre.

Le considerazioni di Rosenfeld, comunque, suggeriscono alcuni elementi concreti, ossia (1) che Planck giunse ad una formula pseudocombinatoria per l'entropia prima di elaborare un autentico modello combinatorio per essa e (2) che tra la formula suggerita da Rosenfeld e quella che Planck effettivamente presentò nell'articolo di dicembre vi è un ulteriore lavoro di interpretazione fatto verosimilmente sulla scorta di Boltzmann. Una prima tappa di questo lavoro, come detto, riguardava la reinterpretazione in senso combinatorio del rapporto  $U/h\nu$ . Questo doveva essere un intero, quindi esistono due interi  $P$  e  $N$  tali che  $\frac{U}{h\nu} = \frac{P}{N}$ . Con questa sostituzione e alcune semplici manipolazioni si può giungere alla:

$$NS = S_N = k[(N+P)\ln(N+P) - N\ln N - P\ln P] \quad (3.30)$$

È qui che la proprietà di estensività dell'entropia, un retaggio dell'articolo di marzo, può aver permesso a Planck di riconoscere che il numero  $N$  poteva essere interpretato come numero di oscillatori. Il lato sinistro della precedente equazione, infatti, esprime l'entropia moltiplicata per la costante  $N$  e, partendo dai risultati di marzo, era da attendersi che molti oscillatori fossero coinvolti nella teoria finale. Una volta attribuito un possibile significato a  $N$ , il significato di  $P$  poteva seguire dalla relazione  $U = Ph\nu/N$ : poiché  $U$  è un'energia media,  $P$  deve essere collegato all'energia, vale a dire il numero di pacchetti individuali di energia. Queste conclusioni non sono legate ad argomenti fisici, ma semplicemente alla ricerca di somiglianze formali fra la formula di entropia e una qualche espressione combinatoria. Del resto, nell'articolo di dicembre Planck stesso definisce quello combinatorio un «trattamento completamente elementare» del problema e introduce il numero  $P$  di elementi di energia mediante il rapporto fra l'energia totale (che qui sarebbe rappresentata da  $NU$ ) e il pacchetto elementare  $h\nu$ . Che questo rapporto derivi solo dalle grandezze che intervengono nella procedura combinatoria, senza alcun legame con un meccanismo di interazione sottostante fra le strutture fisiche è ribadito dall'osservazione che «se il rapporto così calcolato non è un intero, prenderemo per  $P$  l'intero più vicino». È possibile che Planck avesse in mente un'analoga approssimazione adoperata da Boltzmann nella seconda parte di (Boltzmann 1877), ma l'elemento più importante di questa citazione è che  $P$  non possiede un significato fisico preciso.

Perciò, a questo livello, non vi è alcuna necessità di collegare  $P$  a qualche meccanismo di scambio energetico fra l'oscillatore e il campo: gli elementi di energia nascono e possono essere trattati qui come elementi di un modello combinatorio. È esattamente con questo atteggiamento neutrale che Planck tratta gli elementi di energia, come si può rilevare dal precedente passaggio di (Planck 1900d). Con queste interpretazioni la formula combinatoria per l'entropia di un insieme di  $N$  oscillatori diviene:

$$S_N = k \log \frac{(N+P)!}{N!P!} \quad (3.31)$$

Se a questo punto Planck avesse cercato qualcosa di simile nella teoria di Boltzmann avrebbe potuto trovarlo con grande facilità. Se  $P$  e  $N$  sono numeri grandi, come ovviamente devono essere, si può scrivere:

$$S_N = k \log \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!} \quad (3.32)$$

L'argomento del logaritmo si trova esplicitamente nell'articolo di Boltzmann del 1877, dove viene introdotto come fattore di normalizzazione della probabilità, ossia come numero totale del numero di complessioni. È stato verosimilmente a questo punto che Planck può aver sentito l'esigenza di studiare in profondità la teoria combinatoria di Boltzmann per comprendere come la procedura combinatoria ideata per un gas poteva essere adattata al suo sistema di oscillatori elettromagnetici a varie frequenze.

### 3.2.2.4 Un nuovo modello combinatorio

Nella teoria di Boltzmann l'argomento del logaritmo di cui sopra compare come numero totale di complessioni, vale a dire come il fattore di normalizzazione della probabilità. Di conseguenza, il modello statistico di Boltzmann non può semplicemente essere ricollocato nel contesto degli oscillatori di Planck perché il fattore di normalizzazione è una costante e non può essere massimizzato. Il problema di Planck è quindi quello di concepire un nuovo modello statistico in cui tale numero divenga la probabilità di stato. Dall'articolo di dicembre Planck descrive con accuratezza il modello finale, ragion per cui è agevole ricostruire almeno parte del suo percorso intellettuale.

L'energia totale del sistema costituito da oscillatori e radiazione si può scrivere  $E = E_O + E_R$ , dove i due termini rappresentano la quota di energia degli oscillatori e della radiazione rispettivamente. Ammettiamo che ci siano oscillatori di molte frequenze diverse e che  $N_i$  sia il numero di oscillatori che possiedono frequenza  $\nu_i$  ( $N_i$  è un numero molto grande). Fino a qui, si tratta di mettere insieme elementi già noti dall'articolo di marzo, come ad esempio il fatto che siano necessari molti oscillatori. Una possibile distribuzione di energia  $D$  fra gli oscillatori consiste nel dividere  $E_O$  in qualche modo fra tutte le specie di oscillatori presenti:  $D = [E_1, E_2, \dots]$  dove  $E_i$  è l'energia da assegnarsi in blocco a tutti gli oscillatori con frequenza caratteristica  $\nu_i$ . Si noti che questa distribuzione è l'analogo planckiano della distribuzione sulle velocità della teoria cinetica. Infatti è la ripartizione dell'energia sulle frequenze che ha significato empirico, mentre gli oscillatori, come si ricorderà, non è neppure necessario che esistano. Le curve sperimentali descrivono l'andamento dell'energia rispetto alla frequenza, non già entità ipotetiche come gli oscillatori. Allo stesso tempo, tuttavia, la distribuzione con cui Planck lavora presenta differenze impor-



tanti rispetto alla distribuzione di Maxwell. Nel caso del gas  $v$  è un numero molto grande, ma finito di molecole, sui cui si può distribuire un continuo di velocità (o di energia cinetiche). Nel caso della radiazione nera abbiamo invece a che fare con un doppio continuo, quello dell'energia e quello delle frequenze.

Gli oscillatori intervengono a superare questa impasse, introducendo un livello di descrizione che non era previsto nella teoria cinetica. Essi infatti forniscono un modo per assegnare una probabilità alla distribuzione di cui sopra, con una procedura diversa rispetto alle molecole nella teoria cinetica. In quest'ultima la probabilità della distribuzione è data dal numero di configurazioni individuali microscopiche che sono compatibili con la distribuzione. Si possono generare tutte le configurazioni di tal fatta a partire da una se si calcolano le permutazioni di molecole. Questa procedura non è attuabile qui, perché non ha senso permutare oscillatori di frequenze diverse. Tuttavia ci sono molti oscillatori per ogni frequenza, quindi Planck assume che la probabilità della distribuzione arbitraria  $D$  sia data dal numero totale di modi in cui l'energia assegnata a ogni frequenza può essere distribuita fra gli oscillatori di quella frequenza. A prima vista la scelta è sospetta. Non si è assunto che i numeri di oscillatori siano uguali, quindi la probabilità di una distribuzione potrebbe essere influenzata da quale frequenza ha il numero maggiore di oscillatori. In realtà questa circostanza non ha conseguenze sul risultato finale come, in effetti, non lo ha il considerare tante frequenze. Ritornerò su questo punto più tardi.

Il modello concepito, quindi, prevede che la probabilità della distribuzione sia calcolata contando i modi in cui l'energia  $E_i$  può essere distribuita fra gli  $N_i$  oscillatori di frequenza  $\nu_i$ . Ora, il calcolo concreto della distribuzione richiede che l'energia sia divisa in pacchetti, perché «se [l'energia] è considerata una quantità divisibile indefinitamente, questa distribuzione è possibile in un numero infinito di modi». Questo problema esisteva anche in Boltzmann che infatti supposeva cellette di energia (o di velocità) di dimensione indeterminata, ma finita. In effetti, anche se Boltzmann non fissa mai esplicitamente le dimensioni della celletta, essa è limitata inferiormente dal requisito di rimanere finita (altrimenti gli integrali calcolati su di essa divergono e l'approssimazione di Stirling non si può applicare) e superiormente dal fatto che le sommatorie devono poter essere approssimate ad integrali (Hoyer 1980, Darrigol 1988).

L'importante differenza è che Planck fissa le dimensioni della celletta mediante una costante universale di proporzionalità fra energia e frequenza. Infatti assume:

$$E_i = P_i h \nu_i \quad (3.33)$$

Questa assunzione complica molto il calcolo poiché le possibilità di distribuzione cambiano radicalmente con la frequenza.<sup>7</sup> Da ciò che si è detto sopra, tuttavia, è plausibile che la ragione di questa scelta stia in due circostanze. In primo luogo nella relazione ‘analogica’  $P = NU/h\nu$  che Planck aveva ottenuto lavorando sulla definizione di entropia. Questa relazione mostra che la proporzione fra energia e frequenza deve essere fissata. In secondo luogo, la legge di Wien conteneva due costanti universali e, nell’articolo di dicembre, Planck sottolinea come essere emergano in due parti diverse dell’argomentazione: la prima è la determinazione della distribuzione (Badino 2000, Badino and Robotti 2001), la seconda la vedremo in seguito. In ogni caso, il numero di modi in cui gli elementi di energia così definiti possono essere distribuiti fra gli oscillatori si può calcolare con una procedura combinatoria standard ed è pari a:

$$K_i = \frac{(N_i + P_i - 1)!}{(N_i - 1)! P_i!} \quad (3.34)$$

Questa formula è più difficile da interpretare di quanto non sembri. Nell’articolo di dicembre Planck menziona esplicitamente la distribuzione di  $P_i$  elementi di energia sugli  $N_i$  oscillatori:

È chiaro che la distribuzione di  $P$  elementi di energia su  $N$  risonatori può avvenire sono in un numero finito e ben determinato di modi. Ognuno di questi modi di distribuzione sarà detto una ‘compleSSIONE’ usando un’espressione introdotta da Boltzmann per un concetto simile.

Immediatamente dopo una breve illustrazione dell’uso di questo concetto, Planck presenta la formula (3.34) come il numero totale di modi in cui la distribuzione può essere eseguita.

---

<sup>7</sup> Per frequenze più grandi la stessa energia darà luogo ad un minor numero di elementi e quindi di possibili combinazioni. In particolare, diviene estremamente complesso il calcolo del fattore di normalizzazione di questo modello: infatti Planck lascia totalmente da parte la questione.

### 3.2.2.5 Il dibattito sul quanto

Nei libri di teoria combinatoria del tempo, la formula è nota rappresentare il numero di combinazioni di  $N_i$  elementi della  $P_i$ -esima classe.<sup>8</sup> Anche Planck, occasionalmente, ricorrerà a questa terminologia. L'interpretazione del significato fisico della procedura di Planck ha originato uno dei più duraturi e intricati dibattiti della storia della scienza contemporanea. Il dibattito può essere suddiviso in tre posizioni che chiamerò la tesi discontinuista, la tesi continuista e la tesi debole (Badino 2009).

Nel suo pionieristico lavoro del 1962 Martin Klein ha sostenuto per primo la tesi discontinuista (Klein 1962). Appoggiandosi soprattutto a quanto Planck scrive nell'articolo di dicembre, egli interpretò la formula (3.34) come l'espressione di un modello combinatorio in cui gli elementi di energia venivano individualmente distribuiti sugli oscillatori. Dal punto di vista fisico questo modello, sostiene Klein, implica l'assunzione di Planck di un'interazione discontinua fra oscillatori e campo: Planck ipotizza che gli oscillatori emettano ed assorbano quantità discrete di energia e quindi introduce la quantizzazione (almeno nel processo di interazione fra radiazione e materia) nel dicembre 1900. Questa posizione è stata sostenuta da altri autori, in particolare è risultata molto popolare presso i fisici (Jost 1995, Darrigol 2001).

Nel 1978 Thomas Kuhn ha proposto una nuova interpretazione (Kuhn 1978). Secondo Kuhn, nel lavoro di dicembre Planck non introdusse affatto la discontinuità nell'interazione fra oscillatore e campo; la discontinuità quantistica apparve solo più tardi, quando Paul Ehrenfest (1880-1933) e Albert Einstein (1879-1955) cominciarono a elaborare la teoria di Planck e si resero conto che la discretizzazione dell'energia era un'ipotesi fondamentale e inevitabile. Kuhn basò questa conclusione su tre argomenti. In primo luogo un argomento tecnico, che esaminerò più tardi, volto a mostrare che la formula (3.34) può essere interpretata in modo diverso da quanto ha fatto Klein. In secondo luogo, se Planck stava applicando procedure combinatorie di Boltzmann, non avrebbe avuto nessun reale motivo per distanziarsi dalle interpretazioni fisiche di queste ultime e in teoria cinetica dei gas non vi è discontinuità alcuna. In terzo luogo, la prima parte della teoria della radiazione si basava sull'elettromagnetismo classico e un'interpretazione in senso discontinuista della procedura combinatoria avrebbe creato una divisione inaccettabile fra le due parti.

---

<sup>8</sup> Ad esempio si veda (Netto 1901, 20-21).

Il dibattito fra la tesi discontinuista e la tesi continuista continuò negli anni Ottanta senza raggiungere un punto di accordo (Klein et al. 1979, Kuhn 1984, Galison 1981, Jost 1995). Tuttavia, contemporaneamente a questo dibattito una nuova prospettiva sul problema si fece lentamente strada. Entrambe le tesi esposte sopra concordano nell'assumere che Planck deve aver preso una decisione in merito allo statuto del quanto nel dicembre 1900 e che questa decisione deve essere strettamente collegata al modello combinatorio che egli utilizzò. Nel 1980 Allan Needell completò, sotto la guida di Martin Klein, una dissertazione dottorale che rimase non pubblicata, ma che circolò presso gli specialisti (Needell 1980). Nel suo lavoro Needell suggeriva una terza opzione. Egli sottolineò che, in realtà, una decisione sulla natura di un problema eminentemente microscopico come il ruolo del quanto era del tutto inessenziale al programma di Planck. Fin dall'inizio del suo percorso in teoria della radiazione, Planck aveva seguito la strategia di dividere nettamente fra il livello dei fenomeni macroscopici — oggetto di indagine e di spiegazione — e il livello dei microprocessi rispetto al quale egli mantenne una posizione molto pragmatica. Pertanto, Planck non aveva alcun motivo, nel 1900 e per parecchi anni a venire, per assumere una posizione precisa riguardo al ruolo del quanto che, nel suo programma, rappresentava parte di un microprocesso sostanzialmente sconosciuto.

Negli anni Novanta questa posizione è stata ripresa in parte da Olivier Darrigol e più recentemente da Clayton Gearhart (Darrigol 1988, 1991, 2000, Gearhart 2002). In particolare Gearhart ha puntualizzato la differenza fra le pubblicazioni di Planck e la sua corrispondenza. In lettere private a colleghi ed esperti, Planck discusse il quanto in maggiore dettaglio, mentre fu estremamente restio ad affrontare l'argomento nei suoi articoli. Questa circostanza sembra suggerire che Planck non avesse ancora una chiara opinione circa il problema del quanto. Questa terza opzione consente di spezzare il dilemma se Planck quantizzò o non quantizzò l'energia nel 1900 e, soprattutto, allarga la prospettiva ricontestualizzando le intenzioni di Planck nel dicembre al suo intero programma di ricerca e alla sua concezione di fisica. Inoltre, essa permette di interpretare più correttamente l'utilizzo delle procedure statistiche da parte di Planck e di correggere alcune imprecisioni dei precedenti commentatori (Badino 2009).

Mi riferisco qui all'argomento che Kuhn ha proposto per sostenere che Planck concepisse la quantizzazione come un processo nel continuo. Kuhn ha argomentato che la formula (3.34) è compatibile con un modello diverso da quello illustrato da Planck, un modello che apre una nuo-

va prospettiva. Planck afferma che ogni elemento di energia ha le dimensioni  $\epsilon_i = h\nu_i$ , quindi le possibili energie sono  $0, \epsilon_i, 2\epsilon_i, \dots, P_i\epsilon_i$ . Possiamo ora usare questi valori per suddividere il continuo di energie in diverse celle  $(0, \epsilon_i), (\epsilon_i, 2\epsilon_i), \dots, ((P_i - 1)\epsilon_i, P_i\epsilon_i)$ . In effetti Boltzmann aveva proceduto nello stesso modo: aveva fissato una quantità arbitraria di energia ed aveva poi diviso il continuo in cellette. La differenza, come si è già detto, è che nella teoria di Planck l'elemento di energia non è arbitrario. Fino a questo punto, tuttavia, non ci è alcuna quantizzazione: il continuo è diviso in cellette di dimensione fissa, ma gli oscillatori possono assumere qualunque posizione entro le celle. Non si richiede affatto che solo gli stati agli estremi delle celle siano stati fisici degli oscillatori. Kuhn ha sostenuto che la formula (3.34) rappresenta altrettanto bene il numero totale di modi di distribuire gli  $N_i$  oscillatori sulle  $P_i$  cellette definite sopra.

Le implicazioni di questo argomento conducono in direzione opposta a quella suggerita da Klein: Planck avrebbe mantenuto l'idea che gli oscillatori possono scambiare una quantità arbitraria di energia, senza essere costretti a scambiare quanti discreti. La 'quantizzazione' del continuo manterrebbe un valore puramente combinatorio, come aveva in Boltzmann, senza costringere ad alcun particolare meccanismo fisico sottostante. Questa interpretazione si accorda con il fatto che la teoria combinatoria di Boltzmann del 1877 fa uso di un continuo diviso in cellette: Planck non avrebbe trovato dunque nulla in Boltzmann che forzasse il discorso verso il discreto. In più, questa interpretazione mantiene la coerenza con la prima parte della teoria della radiazione. Quest'ultima si fondava sulle equazioni di Maxwell e presupponeva quindi uno scambio continuo di energia fra oscillatori e campo: come si è detto sopra, un modello combinatorio discontinuo avrebbe condotto ad una teoria consistente di due parti disperatamente inconciliabili.

Il nocciolo della questione, tuttavia, è se la lettura di Kuhn è giustificata dal punto di vista formale, ossia: l'espressione (3.34) rappresenta veramente il numero totale di complessioni nel modello a cellette? A stretto rigore, no. Per capire la ragione dobbiamo confrontare la procedura usata da Boltzmann nel 1877 con quella del 1868 e richiamare, qui e nel seguito, aspetti che abbiamo già discusso nel primo capitolo. Nell'articolo del 1868 Boltzmann calcola il numero totale di modi di distribuire le molecole in un numero qualsiasi di cellette assunta la condizione di conservazione dell'energia: una distribuzione è accettabile se e solo se la somma delle corrispondenti energie delle molecole fornisce il valore dell'energia totale del sistema. Da un punto di vista combinatorio il problema è tutt'altro

che banale e può essere impostato come segue. Siano date  $n$  molecole e ci siano  $a$  possibili allocazioni (cellette) in cui esse possano essere collocate. A ogni celletta viene assegnata una molteplicità:  $m_i$  è la molteplicità della  $i$ -esima celletta. La molteplicità misura il 'peso' che questa celletta ha nel computo totale e, in pratica, rappresenta l'energia assegnata alla celletta. Il numero totale di modi di collocare le  $n$  molecole sulle  $a$  cellette in modo che la quantità  $\sum m_i n_i$  sia una costante  $L$  fissata in anticipo è:<sup>9</sup>

$$N = \frac{(n+a-2)!}{(n-1)!(a-1)!} \quad (3.35)$$

Come si ricorderà nel 1868 questa formula è applicata esattamente in questa forma. Boltzmann divide l'energia in elementi  $E = P\epsilon$  e definisce le cellette di energia  $(0, \epsilon), (\epsilon, 2\epsilon), \dots, ((P-1)\epsilon, P\epsilon)$ . Ci sono pertanto  $P$  cellette possibili, ossia  $a = P$  e l'equazione (3.35) rimane esattamente la stessa. Ma questa formula non compare nel 1877. La ragione è semplice. Per mantenere l'argomento ad un tollerabile livello di complicazione formale, nel 1877 Boltzmann introduce il celebre sistema dell'urna e dei biglietti visto nella sezione (1.1.3.1). In questo modello le molecole possono assumere energia  $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, P\epsilon$ ; questo significa che ci sono  $a = P+1$  assegnazioni possibili per le molecole e il numero totale di complessioni diviene:

$$N = \frac{(n+P-1)!}{(n-1)!P!} \quad (3.36)$$

Questa è la formula che Boltzmann presenta, senza ulteriore giustificazione, come fattore di normalizzazione del suo modello del 1877. Si vede allora che l'affermazione di Kuhn non è accurata.<sup>10</sup> La formula (3.36) non rappresenta il numero totale di arrangiamenti molecolari in cellette, a meno che le cellette non siano ridefinite in modo diverso da ciò che fa Kuhn. Un modo potrebbe essere quello di escludere un estremo di ogni celletta:  $0, (0, \epsilon], (\epsilon, 2\epsilon], \dots, ((P-1)\epsilon, P\epsilon]$ . In questo modo il caso di energia 0

<sup>9</sup> C'è un'ulteriore assunzione, ossia che il numero delle allocazioni  $a$  dipenda dalla costante  $L$  in un modo semplice, ad esempio usando  $L$  per definire cellette delle stesse dimensioni relative. Questa relazione introduce nella formula (3.35) la dipendenza dall'energia totale che è intuitivamente necessaria.

<sup>10</sup> Allan Needell, cui va la mia riconoscenza, mi ha gentilmente mostrato alcune lettere che scambiò con Kuhn durante la stesura della tesi e di cui discusse con lo stesso Klein. Da queste lettere emerge che Kuhn non aveva una conoscenza approfondita dell'argomento combinatorio di Boltzmann e che, verosimilmente, la parte combinatoria dell'articolo del 1868 non gli era familiare.

diviene un'assegnazione indipendente e  $a = P + 1$ . Questo sarebbe un modello a cellette il cui fattore di normalizzazione è dato dall'equazione (3.36). Si tratta tuttavia di un modello più artificiale di quello suggerito da Kuhn.

Il fatto che le considerazioni di Kuhn non siano accurate sul piano formale può comunque avere un impatto limitato. Dal punto di vista storiografico, infatti, ci si può chiedere se Planck fosse cosciente della sottile differenza fra modelli combinatori diversi e se essa abbia effettivamente giocato un ruolo. Dopo tutto, si può anche notare che se i numeri  $n$  e  $P$  sono grandi, non esiste alcuna differenza pratica fra le due formule. Tuttavia i modelli statistici cambiano notevolmente e le implicazioni fisiche divergono addirittura radicalmente opposte come la divergenza fra Klein e Kuhn mostra. Probabilmente è proprio in questa ambiguità che si colloca la reale posizione di Planck. In effetti è dubbio che Planck fosse a conoscenza dell'articolo di Boltzmann del 1868 e in quello del 1877 non c'è una derivazione esplicita della formula (3.36). Tuttavia, anche se non in possesso di tutti i dettagli, è verosimile che Planck sapesse che tale formula è interpretabile in più di un modello statistico. Per dimostrare ciò è necessario guardare più in profondità di quanto non sia stato fatto finora al complesso lavoro del 1877 riprendendo e completando alcuni punti che abbiamo già discusso nel primo capitolo.

Come si è visto in precedenza, l'argomento combinatorio del 1877 è illustrato dal modello dell'urna che qui richiamo per comodità. Boltzmann immagina un'urna contenente moltissimi biglietti su ognuno dei quali è riportato un numero fra 0 e  $P$ . Si estraggono  $n$  biglietti e, supponendo che ogni molecola sia stata opportunamente numerata, si assegna a ogni molecola il corrispondente numero di elementi di energia. Dopo ogni estrazione il biglietto è nuovamente riposto nell'urna. Una sequenza di  $n$  estrazioni di questo tipo genera una complessione. Se l'energia totale della complessione non coincide con quella del sistema, si elimina la complessione e si ripete da capo la procedura. Dopo un numero enorme di ripetizioni, si saranno ottenute moltissime complessioni valide. La probabilità di una distribuzione è allora semplicemente data dal calcolo della frequenza relativa: si riorganizzano le complessioni nelle distribuzioni corrispondenti e si verifica quante volte ogni distribuzione è comparsa nella procedura. Il numero totale di complessioni possibili per questo modello è, ovviamente, la formula (3.36).

Ma la nostra attenzione, come si ricorderà, si era fermata anche sul terzo modello (Boltzmann 1909, 211-214), in cui Boltzmann ipotizza che, anziché i biglietti con i numeri di elementi, l'urna contenga le  $n$  molecole

opportunamente distinguibili le une dalle altre. Da quest'urna egli immagina di compiere  $P$  estrazioni, e di reinserire la molecola dopo ogni estrazione. Per costruire una complessione alla fine delle  $P$  estrazioni si conta quante volte ogni molecola è stata estratta: se una molecola è stata estratta  $i$  volte, ottiene  $i$  elementi di energia. Il vantaggio di questo modello rispetto al precedente è che la condizione sull'energia totale è automaticamente soddisfatta: ogni complessione ha esattamente il corretto numero di elementi, perché, di fatto, sono gli elementi che vengono distribuiti. Ed è proprio questo il punto: assegnando un elemento ad ogni estrazione, Boltzmann distribuisce i singoli elementi di energia che sono qui *indistinguibili* perché anche se le estrazioni sono individualmente distinguibili, nel risultato finale conta solo *quanti* elementi, e non *in quale ordine* essi sono attribuiti ad ogni molecola. Questo modello è allora completamente equivalente a quello che effettivamente Planck usa nel suo articolo di dicembre; inoltre, il numero totale di complessioni è dato, come nel modello precedente, di nuovo dalla formula (3.36).

Perciò, quando Planck studiò attentamente l'articolo del 1877 alla ricerca di un'interpretazione combinatoria della formula cui era giunto manipolando l'entropia, ne trovò, con sua sorpresa, addirittura due. A ben vedere, però, questa abbondanza era proprio ciò che Planck poteva desiderare. Si ripresentava una situazione analoga a quella della radiazione naturale: una fondamentale ambiguità della struttura microscopica dei fenomeni e la necessità di introdurre una soluzione a livello formale. La formula combinatoria poteva essere adottata senza impegnarsi su nessun particolare modello o, peggio ancora, processo microscopico sottostante. La ragione era che la formula sottodetermina il modello. Contrariamente a quanto era accaduto con la prima parte della teoria della radiazione, Planck non aveva neppure bisogno di introdurre una nozione artificiale come quella di oscillatore analizzante per creare l'indeterminazione fondamentale che giustifica il ricorso alla statistica. Per una volta, la statistica si dimostrava indeterminata in se stessa. Come la radiazione naturale era stata scelta per la sua semplicità, così il modello di distribuzione degli elementi sugli oscillatori era stato scelto perché più comodo, perché soddisfaceva immediatamente la condizione sull'energia totale e perché non poneva imbarazzanti questioni di definizione delle cellette di energia.

Alcuni anni dopo, nella *Wärmestrahlung*, Planck tornerà proprio su questo punto (Planck 1906, 151-152). Egli dapprima introdurrà la procedura combinatoria per il gas e poi passerà al caso degli oscillatori. Giunto a quel punto, egli noterà che ci sono due modi per rappresentarsi il calcolo



combinatorio: come distribuzione su opportune cellette, oppure come distribuzione di elementi di energia. Quest'ultimo metodo è 'più veloce e più comodo'. Anche se Planck non spiega perché, le ragioni sono chiare dalle considerazioni precedenti. Questo significa che, nel 1906, Planck aveva chiara l'ambiguità intrinseca nella procedura combinatoria. Si trattava di una conoscenza maturata durante gli anni 1900-1906? Quanto detto sopra suggerisce di no. Planck era uno scienziato estremamente diligente, prima di adoperare una teoria o una tecnica doveva padroneggiarla alla perfezione. Quando si imbattè in una formula di entropia di tipo combinatorio cercò la spiegazione nell'unico autore in cui poteva trovarla, in Boltzmann. Sappiamo che lesse l'articolo del 1877 e, ci si può aspettare, lo lesse più attentamente di molti commentatori del tempo suo e nostro. Verosimilmente egli trovò i vari modelli che Boltzmann propone e dalla loro diversità concluse che la procedura poteva funzionare benissimo pur sospendendo il giudizio su ciò che accade al livello microscopico.

Per queste ragioni la mia conclusione è contraria a quella di Klein e Kuhn e più vicina alla cosiddetta 'terza via': dalla formula combinatoria che Planck usa nel dicembre 1900 non possiamo inferire nulla riguardo ad una sua convinzione circa il processo fisico di interazione fra oscillatori di campo. In realtà, Planck era molto probabilmente a conoscenza della duplice interpretazione della formula (3.36) ed era intenzionato a sfruttare questa ambiguità per sospendere il giudizio sui processi microscopici così come aveva fatto nella prima parte della sua teoria della radiazione. Nell'ambito combinatorio egli ripeté la stessa strategia che gli aveva consentito di rinchiudere il demone liberato dalle critiche di Boltzmann. La radiazione naturale aveva colmato una lacuna creata a bella posta da Planck. La procedura combinatoria, fortunatamente, presentava una lacuna propria. Ancora una volta, la prigioniera del demone era pronta.

### 3.2.2.6 Il processo di massimizzazione

Se Planck trovò nella teoria di Boltzmann del 1877 la chiave per interpretare la sua formula combinatoria, allora deve anche aver considerato che, nel modello di Boltzmann, lo stato di equilibrio è quello di massima probabilità e, pertanto, la corrispondente entropia si può trovare massimizzando il numero di complessioni rappresentanti lo stato. Nel caso specifico di Planck lo stato, sia microscopico che macroscopico, era definito in modo diverso da quello del gas e ciò aveva condotto ad un riadattamento della

procedura combinatoria. Ma il legame formale esistente fra la funzione di entropia e la legge di distribuzione — che vale in stato di equilibrio — deve aver portato Planck a riflettere se, e in che misura, fosse necessario ripetere la massimizzazione introdotta da Boltzmann.

Più nello specifico, Planck può aver proceduto come segue. Se  $K_i$  è il numero di modi di distribuire sugli oscillatori a frequenza  $\nu_i$  l'energia assegnata dalla distribuzione  $D$  e se tutti gli oscillatori sono indipendenti, allora la probabilità di  $D$  è  $\mathbf{K} = \prod K_i$ . Ora, per giungere alla legge di distribuzione, Planck doveva esprimere l'entropia in funzione dell'energia media  $U$  e ottenere una relazione fra  $U$  e  $T$  per mezzo dell'integrazione della relazione termodinamica  $\partial S / \partial U = 1/T$ . L'entropia della distribuzione è:

$$\log \mathbf{K} = \sum_i N_i \left[ \left( 1 + \frac{U_i}{h\nu_i} \right) \log \left( 1 + \frac{U_i}{h\nu_i} \right) - \frac{U_i}{h\nu_i} \log \frac{U_i}{h\nu_i} \right] \quad (3.37)$$

Se ora si segue la procedura originale di Boltzmann, questa espressione deve essere massimizzata imponendo le condizioni sulla costanza dell'energia e del numero degli oscillatori:

$$N_i = \text{costante} \quad \sum_i P_i h\nu_i = \sum_i U_i N_i = E_0 = \text{costante} \quad (3.38)$$

Introducendo il moltiplicatore lagrangiano  $\beta$ , la condizione di massimizzazione diviene:

$$\delta \left( \log \mathbf{K} - \beta \sum_i N_i U_i \right) = 0 \quad (3.39)$$

Si assume ovviamente che il numero degli oscillatori sia fisso; questo significa che  $\delta \sum_i N_i U_i = \sum_i N_i \delta U_i$  e quindi:

$$\delta \sum_i N_i \left[ \left( 1 + \frac{U_i}{h\nu_i} \right) \log \left( 1 + \frac{U_i}{h\nu_i} \right) - \frac{U_i}{h\nu_i} \log \frac{U_i}{h\nu_i} - \beta U_i \right] = 0 \quad (3.40)$$

È qui che arriva un punto importante: imponendo le condizioni sull'energia e il numero degli oscillatori, abbiamo reso tutte le grandezze

collegate all'energia indipendenti fra loro. Infatti è proprio questo il senso della procedura lagrangiana di massimizzazione.<sup>11</sup> Ne consegue che:

$$\frac{\partial}{\partial U_i} \left[ \left( 1 + \frac{U_i}{h\nu_i} \right) \log \left( 1 + \frac{U_i}{h\nu_i} \right) - \frac{U_i}{h\nu_i} \log \frac{U_i}{h\nu_i} - \beta U_i \right] = 0 \quad (3.41)$$

per ogni  $\nu_i$ . Il problema è ora puramente analitico. Mediante una semplice manipolazione si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial U_i} \left[ \log(h\nu_i + U_i) + \frac{U_i}{h\nu_i} \log(h\nu_i + U_i) - \right. \\ \left. + \log h\nu_i - \frac{U_i}{h\nu_i} \log U_i - \beta U_i \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.42)$$

La derivata di questa espressione è:

$$\frac{1}{U + h\nu_i} + \frac{1}{h\nu_i} \log(h\nu_i + U_i) + \frac{U_i}{h\nu_i} \cdot \frac{1}{U_i + h\nu_i} - \frac{1}{h\nu_i} \log U_i - \beta = 0 \quad (3.43)$$

la quale, dopo semplificazioni algebriche può essere ridotta a:

$$\frac{1}{h\nu_i} \log \left( \frac{h\nu_i}{U_i} + 1 \right) = \beta \quad (3.44)$$

Da questa equazione si può facilmente ricavare l'espressione per l'energia media dell'oscillatore:

$$U_i = \frac{h\nu_i}{e^{\beta h\nu_i} - 1} \quad (3.45)$$

da cui la funzione di distribuzione segue immediatamente.

Nell'articolo di dicembre Planck menziona la procedura di massimizzazione della probabilità di stato, quindi verosimilmente egli eseguì materialmente questi calcoli. Tuttavia, il duplice risultato di questo pro-

---

<sup>11</sup> È interessante notare che questo punto fu oggetto di discussione nelle lettere fra Needell e Kuhn citate in precedenza. All'esibizione dettagliata di questo argomento da parte di Needell, Kuhn afferma che egli aveva effettuato gli stessi calcoli giungendo alla conclusione generale che vedremo fra poco. Nel suo libro, tuttavia, Kuhn non riporta queste operazioni.

cesso di massimizzazione suggerisce al tempo stesso la sua dispensabilità. Primo, l'indipendenza degli oscillatori implica che è del tutto inutile considerare molte frequenze: ciò che vale per una frequenza arbitraria è rappresentativo di ciò che accade al sistema nel suo intero.<sup>12</sup> Per questo motivo Planck parla di molte frequenze solo nell'articolo di dicembre, mentre in tutte le altre versioni della sua teoria egli si limiterà ad una sola frequenza. Secondo, all'atto pratico la massimizzazione garantisce solamente che gli oscillatori siano in equilibrio termico in quanto si può mostrare che il moltiplicatore lagrangiano  $\beta$  risulta essere l'usuale termine  $1/kT$ . Precisamente a questo punto si riferisce Planck quando commenta che la seconda costante di natura, la costante di Boltzmann  $k$ , interviene a determinare la temperatura del sistema. In ultima analisi la forma della legge di distribuzione di Planck dipende solamente dalla formula (3.34) e questa è una differenza essenziale con la teoria originale di Boltzmann dove la forma della distribuzione di Maxwell seguiva invece dal processo di massimizzazione.<sup>13</sup> Planck poteva quindi evitare del tutto l'ingombrante massimizzazione della probabilità di stato.

### 3.2.3 *La quantizzazione in contesto*

Il precedente resoconto del percorso di Planck verso la fondazione della legge di distribuzione fornisce nuovi spunti al dibattito storiografico cui si è accennato all'inizio. Per molto tempo la principale domanda è stata se Planck avesse o meno introdotto la quantizzazione dell'energia — seppur solo nel caso dell'interazione fra radiazione e materia — nel dicembre 1900. Indagini più recenti, precorse dal lavoro di Needell, hanno però mostrato che questa domanda è probabilmente mal posta. Essa parte dal presupposto, molto moderno, che la quantizzazione dell'energia sia un elemento talmente nuovo della procedura di Planck che una certa posizione sul suo statuto andava presa fin dall'inizio.

Ma se allarghiamo la prospettiva non solo alla teoria pre-quantistica della radiazione, ma anche alla generale concezione che Planck aveva del

---

<sup>12</sup> Incidentalmente, questo risultato era perfettamente in accordo con l'elettrodinamica classica su cui Planck aveva costruito la prima parte della sua teoria.

<sup>13</sup> Poiché, se l'energia totale del sistema è fissa e costante, le diverse velocità non sono indipendenti fra loro.

ruolo delle ipotesi microscopiche nella fisica, questa domanda perde improvvisamente di coerenza. In questo lavoro si è tentato di mostrare che tale concezione non era solamente un vago indirizzo metodologico, magari imposto *post facto*, del lavoro di Planck. Al contrario esso si concretizzò in precise scelte formali. La sospensione del giudizio sul microlivello assunse, in punti chiave della teoria di Planck, la forma di scelte tecniche ben precise. È proprio la precisione e la circoscrizione di queste scelte che costituisce un nuovo tipo di argomento a favore della terza via.<sup>14</sup>

Un primo esempio è l'ipotesi della radiazione naturale. Costretto dalle critiche di Boltzmann ad introdurre una qualche assunzione statistica, Planck costruì con grande cura lo spazio concettuale in cui collocare la sua ipotesi. Con l'aiuto dell'oscillatore analizzante e della retorica del significato fisico mise in opera una fondamentale ambiguità nell'interazione microscopica fra oscillatore e campo e giustificò la radiazione naturale come il modo più semplice di superare questa ambiguità. Come si è visto nel capitolo precedente, all'inizio v'era un senso molto preciso di 'radiazione naturale', anche se poi Planck preferì fare uso di una formulazione più generale e più chiaramente legata al concetto di caos molecolare.

Nell'affrontare l'introduzione degli argomenti combinatori Planck intendeva seguire fondamentalmente la stessa strategia che poi altro non era che quella già delineata nella lettera a Leo Graetz citata nel capitolo precedente. La statistica e il calcolo combinatorio non devono essere considerati come una rappresentazione realistica di ciò che accade al microlivello e non possono neppure essere considerati il punto di partenza per concludere qualcosa sui micromeccanismi. Essi sono un modo per colmare le nostre lacune conoscitive e trarre inferenze macroscopiche dalla correttezza delle quali sono poi supportati. Studiando la struttura degli argomenti combinatori di Boltzmann, Planck scoprì che tra procedura formale e modello statistico esiste un rapporto di sottodeterminazione. Era esattamente questa la relazione di cui Planck aveva bisogno. Nella teoria della radiazione egli dovette crearla con l'introduzione dell'oscillatore analizzante, qui essa appariva inerente alla struttura degli strumenti formali utilizzati.

L'esistenza di questa sottodeterminazione costituisce un forte argomento contro le ricostruzioni di Klein e di Kuhn poiché contraddice il loro presupposto comune: non è infatti possibile concludere una decisione di Planck verso o contro la quantizzazione sulla base degli argomenti combi-

---

<sup>14</sup> Che Planck mantenne il suo particolare atteggiamento verso la statistica ben oltre l'introduzione del quanto è stato sostenuto con esempi specifici in (Badino 2010).

natori usati in dicembre. Allo stesso tempo essa supporta una versione più debole di questo presupposto: è possibile concludere da tali argomenti che *Planck si sentisse giustificato a non assumere alcuna decisione sulla natura del meccanismo microscopici*, una conclusione a cui, come si è detto, altri autori sono giunti per vie affatto diverse.

### 3.3 Oltre Planck: il futuro del demone

#### 3.3.1 La rivoluzione quantistica: eureka o QED?

La natura delle rivoluzioni scientifiche è uno dei più classici problemi storiografici. Da una parte è sempre stata forte la tendenza a legare le svolte concettuali a date, autori, opere ben precise che costituissero una rottura con il passato. Dall'altra si è obiettato che la qualifica di 'rivoluzionario' o di 'nascita' è stata spesso appioppata con il senno di poi, alla conclusione di un processo lungo che termina con l'accettazione consensuale di un cambiamento. Di conseguenza al lampo del genio che cambia improvvisamente il corso della storia si è opposto il perdurare delle influenze della tradizione, la difficoltà nell'accettazione delle nuove idee e il complesso di trasformazioni concettuali, filosofiche e sociali necessarie a porre in essere il mutamento.

Vedere la rivoluzione come un 'eureka' significa soprattutto andare alla ricerca della prima apparizione di quella tesi, quell'equazione, quel principio che oggi riconosciamo come fondamento di una certa disciplina. Ma le rivoluzioni sono spesso fenomeni estesi nel tempo e ciò che, a posteriori, chiamiamo rivoluzione ad un esame storico più accurato si rivela essere un elaborato, e a volte tedioso, tentativo di riconciliare nuove idee con il corpo della scienza già consolidata. Solo attraverso questo tentativo di integrazione e solo attraverso la paziente indagine delle possibilità offerte dalla conoscenza a disposizione è possibile riconoscere la portata rivoluzionaria implicita in nuove idee. La rivoluzione, insomma, si compie esplorando i limiti della scienza consolidata sotto lo stimolo di idee, strumenti, concetti innovativi ed essa si compie come tale quando gli esperti concordano nel riconoscere che non è possibile ottenere un'integrazione perfetta tra il sapere tradizionale e il nuovo e che qualcosa di fondamentale

deve mutare: *quod erat demonstrandum*.<sup>15</sup>

Le pagine precedenti suggeriscono che qualcosa di molto simile è avvenuto per la fisica quantistica. Benché sia comodo, e in un certo senso non errato, considerare il dicembre 1900 come l'atto di nascita della teoria dei quanti, abbiamo visto che Planck non vedeva affatto nell'uso della statistica e nella limitazione dell'energia in pacchetti per scopi di calcolo combinatorio, il segno di un qualche cambiamento fondamentale nell'elettrodinamica. In effetti Planck poteva pensare di aver nuovamente imprigionato il demone della statistica in una prigione simile a quella costruita con l'aiuto della radiazione naturale. Ma c'era una differenza sostanziale. La radiazione naturale era stata giustificata con l'oscillatore analizzante, con la retorica del significato fisico, con abbondanti analogie con l'acustica. Al contrario, l'argomento combinatorio con cui Planck derivò la legge di distribuzione nel dicembre 1900 era totalmente alieno al resto della teoria della radiazione. Questo fatto era talmente lampante che persino molti anni dopo, in una celebre lettera a Robert Wood, Planck non riuscirà a descriverlo meglio che appellandosi ad un 'atto di disperazione'.

L'intero argomento statistico, al di là di una superficiale somiglianza con quello di Boltzmann, si trovava quindi in completo 'isolamento epistemico' (Büttner et al. 2003). Non era funzionalmente collegato a nessun'altra parte della fisica classica e sembrava appartenere ad un campo totalmente diverso rispetto alla porzione puramente elettromagnetica della teoria di Planck. Questo aspetto non sfuggì ai primi commentatori di Planck. Non è un caso che molti di essi (Lorentz, Burbury, Rayleigh, Ehrenfest, Jeans, Einstein) fossero grandi esperti di meccanica statistica e profondi conoscitori del lavoro di Boltzmann. Come vedremo nella prossima sezione, che chiude il libro, il loro lavoro cercherà di togliere l'ipotesi quantistica dal suo isolamento epistemico e di esplorarne le intersezioni con la fisica classica.

---

<sup>15</sup> Questa concezione delle rivoluzioni scientifiche è stata applicata con successo alla prima rivoluzione scientifica nello studio (Damerow et al. 2004) e al caso quantistico in (Büttner et al. 2003).

### ***3.3.2 Le tensioni dell'ipotesi quantistica***

La teoria di Planck, così come appariva nel gennaio del 1901, era un oggetto complesso e multiforme. In ultima analisi essa sollevava più problemi di quanti ne risolvesse, ma, anche ad un esame superficiale, appariva composita, intricata, piena di stranezze e di assunzioni enigmatiche. Trattando una questione al confine fra termodinamica ed elettromagnetismo, essa poteva essere esaminata da varie prospettive. La presenza di argomenti statistici, poi, suggeriva immediatamente un confronto con la teoria del gas. Non è quindi sorprendente che i commenti degli specialisti si siano ripartiti fra l'analisi della parte elettromagnetica e l'interpretazione della sezione combinatoria.

Per molti esperti di elettromagnetismo applicato ai problemi termodinamici, la teoria della radiazione di Planck rappresentava una delusione o, meglio, un'occasione mancata. Tra i primissimi punti dell'agenda dei fisici teorici alla fine dell'Ottocento v'era infatti la questione dell'interazione fra radiazione e materia, una questione da risolversi ideando un soddisfacente meccanismo microscopico che spiegasse lo scambio di energia (Garber 1976). Il caso del corpo nero era eccellente sotto molti punti di vista: era semplice, se ne conosceva la legge di distribuzione e alcune proprietà termodinamiche fondamentali, oltre al fatto che lasciava grande libertà di scelta sulla natura dei micromeccanismi. Ma Planck aveva compiuto una scelta radicalmente diversa. Egli aveva deliberatamente evitato ogni ipotesi troppo dettagliata sul meccanismo di interazione e, cosa più importante, aveva sospeso ogni giudizio sulla sua realtà. In varie occasioni egli sottolinea che l'elemento più importante del problema del corpo nero è che le sue proprietà macroscopiche sono indipendenti dalle particolarità microscopiche che costituiscono la cavità.

Planck aveva affrontato un problema al confine fra elettromagnetismo e termodinamica con una prospettiva nettamente sbilanciata verso la componente termodinamica. Il suo ideale era una teoria in cui le ipotesi microscopiche erano introdotte al fine di colmare una lacuna conoscitiva, ma poi le loro specificità risultavano irrilevanti a livello macroscopico. Per tale ragione egli si sforza di cancellare dalle formule finali parametri come la costante di smorzamento dell'oscillatore. Tra i più scontenti di questa scelta c'era Hendrik Antoon Lorentz. L'ideatore della teoria elettromagnetica dell'elettrone era uno dei massimi esperti della questione ed in un suo importante lavoro sulla teoria dei metalli mostrò quali erano, secon-



do lui, le condizioni a cui essa andava affrontata (Lorentz 1902). La teoria dell'elettrone, infatti, consentiva di ottenere una legge di emissione della radiazione a seguito dell'interazione con il campo. Combinando questa formula con una formula ottenuta da Paul Drude (1863-1906) per l'assorbimento era possibile ricavare la legge di distribuzione. Lorentz, tuttavia, poté giungere solo alla legge di Wien.

Un'altra importante analisi della parte elettromagnetica della teoria di Planck fu sviluppata da Samuel Burbury (1831-1911) nel medesimo anno (Burbury 1902). L'analisi di Burbury, come quella di Ehrenfest alcuni anni dopo, (Ehrenfest 1905, 1906) inaugurano una tradizione di valutazione dell'opera di Planck che poi traborderà anche nella storiografia. Questa tradizione si basa sul confronto serrato fra la teoria di Planck e quella di Boltzmann al punto che si parlerà anche di 'teorema- $H$  elettromagnetico' (Kuhn 1978). In breve, la tesi sostiene che, soprattutto dopo le critiche alla prima parte del suo programma, il tentativo di Planck assomma alla costruzione di un modello microscopico che, come le molecole del gas, ridistribuisca l'energia sulle varie frequenze fino ad ottenere, quando l'entropia è massima, la distribuzione di energia di equilibrio che corrisponde alla legge di corpo nero.

A partire da questa analogia, la teoria elettromagnetica di Planck fu aspramente criticata. Burbury sottolineò che il trasferimento di energia fra frequenze diverse avviene solo mediante un processo virtuale i cui contorni fisici non sono definiti. Ehrenfest sarà ancora più esplicito e utilizzerà uno dei suoi celebri modelli per mostrare in che modo la teoria di Planck fallisce nel suo obiettivo di costruire un teorema- $H$  elettromagnetico. Immaginiamo che gli oscillatori nella cavità siano degli ostacoli fissi e che nella cavità venga immesso un fascio perfettamente collimato di particelle. Queste particelle possono collidere con gli oscillatori ed essere deviate dall'urto, ma non collidono fra di loro. Gli oscillatori sono disposti in modo uniforme nella cavità e le collisioni sono elastiche. Le particelle immesse cominciano a collidere con essi e vengono progressivamente sparpagliate nella cavità. Dopo un certo tempo il fascio collimato si è disgregato e le particelle sono disposte in modo uniforme nella cavità. Ma, nota Ehrenfest, la distribuzione di energia fra le molecole è rimasta la medesima poiché gli urti con gli oscillatori fissi non cambiano le velocità.

Il modello concepito da Ehrenfest è una più che adeguata rappresentazione della teoria di Planck, ma non è affatto un buon punto di partenza per criticarla. La ragione di questo paradosso sta nel fatto che l'analogia con il teorema- $H$  che Ehrenfest e molti commentatori hanno usato è

più sviante che illuminante. Mentre è indubbio che in Boltzmann l'obiettivo ultimo era la dimostrazione dell'unicità della distribuzione di Maxwell, nel caso di Planck, come abbiamo visto nel capitolo precedente, la teoria doveva rappresentare un processo irreversibile che non era però affatto la progressiva comparsa di una distribuzione di equilibrio delle energie sulle frequenze. Come l'esempio di Ehrenfest illustra egregiamente, gli oscillatori hanno la funzione di rendere la radiazione spazialmente uniforme ossia, in termini più tecnici, di smorzare le fluttuazioni nella serie di Fourier dell'intensità. *Planck assume fin dal principio che la radiazione sia distribuita fra le frequenze secondo la distribuzione di equilibrio.* Questa assunzione, che nel caso della teoria del gas sarebbe un'arbitraria rimozione del problema, è possibile in virtù della maggiore complessità del sistema radiazione/oscillatori.

Come anche la procedura combinatoria mostra, il processo di massimizzazione non è affatto necessario per ottenere la distribuzione di corpo nero. La legge di distribuzione diviene importante non già in quanto culmine del processo irreversibile, ma in quanto giustificazione della funzione di entropia. È con questo obiettivo che Planck la discute ed è con questo obiettivo che introduce lo spostamento virtuale di energia fra le frequenze. Il giudizio di Ehrenfest è dunque troppo duro e troppo dipendente dalla supposta analogia con il teorema- $H$ .

Tuttavia fu la parte statistica della teoria di Planck a sollevare il dibattito più consistente e influente. La procedura, nel suo complesso, sembra inutilmente contorta. Nel 1902 Lorentz affermò che era possibile ottenere lo stesso risultato procedendo 'alla Boltzmann' vale a dire esprimendo la probabilità di stato come il numero delle disposizioni elementari di oscillatori in cellette di energia. Nondimeno, come si è detto egli produsse una derivazione dettagliata solo vari anni più tardi (Lorentz 1910). Contemporaneamente Ehrenfest e Einstein indagarono a fondo il comportamento statistico degli oscillatori e degli elementi di energia. Alla fine di queste accurate indagini, la natura statistica della procedura di Planck rimase ancora in gran parte oscura, ma gli esperti si familiarizzarono con essa, compresero i punti di contatto e di differenza con la teoria di Boltzmann e cominciarono ad accettarla come un dato di fatto. La statistica di Planck uscì dall'isolamento epistemico in cui si trovava inizialmente per essere confrontata con il resto del sapere fisico. Fu in questo processo che la portata rivoluzionaria emerse (Büttner et al. 2003).

I dettagli del lavoro di analisi di Ehrenfest e Einstein sono riportati in tutti gli studi storici sul problema. A conclusione di questo libro, prefe-

risco quindi fermarmi su un punto che non è stato rilevato a sufficienza nella letteratura e che rappresenta un ulteriore ingrediente dell'isolamento epistemico di cui si è parlato. Abbiamo visto che la complessa relazione concettuale che lega la teoria della radiazione di Planck alla teoria del gas poggia sull'analogia fra componenti di Fourier e molecole. Nell'articolo di marzo 1900 Planck afferma esplicitamente che, benché strutture partecellari, gli oscillatori non svolgono affatto lo stesso ruolo delle molecole. Dal punto di vista della teoria della radiazione essi sono fasci di componenti di radiazione. Le assunzioni di disordine riguardano le componenti stesse che quindi devono essere considerate le entità microscopicamente elementari.

Tuttavia, nella parte statistica della teoria questa analogia fondamentale viene spezzata. La procedura combinatoria di Planck tratta evidentemente gli oscillatori come le molecole di Boltzmann sia che li consideri come recipienti di elementi di energia, sia che li consideri come oggetti da collocare in cellette. Questa discrasia è la fondamentale sorgente di tensione interna nella teoria di Planck, una tensione che verrà sciolta solo alla metà degli anni Venti. Le due prigioni del demone sono diverse. Nella parte elettromagnetica l'assunzione di disordine prende la forma della radiazione naturale e si riferisce alle componenti di Fourier. Ma nella parte statistica, essa prende la forma dell'equiprobabilità delle complessioni — un requisito che Planck menziona alla fine dell'articolo di dicembre — e quindi si riferisce alla disposizione degli elementi di energia o degli oscillatori. Questo implica una fondamentale ridefinizione del microstato nel passaggio dalla parte elettromagnetica a quella combinatoria e, di conseguenza, un cambiamento della statistica.

È oggi ben noto che la legge di radiazione di Planck può essere derivata applicando la cosiddetta statistica di Bose-Einstein. Questa differisce dalla classica statistica di Boltzmann nella definizione di microstato. Per la statistica di Boltzmann, un microstato si ha quando è possibile specificare quali oggetti sono contenuti in quali cellette (complessione). Sia gli oggetti che le cellette sono distinguibili. Nella statistica di Bose-Einstein, invece, gli oggetti sono indistinguibili e un microstato deve essere definito specificando quanti — e non quali — oggetti sono contenuti in ogni celletta. Questo è ciò che avviene se distribuiamo elementi di energia sugli oscillatori, poiché ogni elemento di energia è indistinguibile dagli altri. Ma che dire dell'interpretazione alternativa della procedura di Planck, quella in cui distribuiamo oscillatori su cellette di energia? Non è un caso descritto dalla statistica di Boltzmann? Non esattamente, perché, come si è detto,

gli oscillatori non sono entità elementari, ma gruppi di entità elementari. Quando distribuiamo oscillatori su cellette, in effetti, stiamo distribuendo pacchetti di componenti di Fourier senza tenere conto della loro individualità. Anche in questo caso, allora, è al lavoro una sorta di statistica di Bose-Einstein.

È questa fondamentale ambiguità nella trattazione del microstato che genererà i più importanti enigmi della teoria quantistica, dalla natura del quanto, al dualismo fra onda e corpuscolo, alla statistica dei fotoni. Ed è attraverso questa ambiguità che la fisica successiva, ben lungi dal seguire l'approccio di Planck, ricaverà un nuovo e più fondamentale ruolo per la statistica. Per cogliere il senso di questa trasformazione è necessario dare uno sguardo d'insieme alle origini, anche formali, della teoria della radiazione e al suo completamento combinatorio come si è fatto in questo lavoro. Solo così si può comprendere attraverso quali crepe il demone fuggì dalle segrete costruite da Planck.

## Appendice A

### Distribuzioni gamma e beta

Per definire la funzione beta si può usare la seguente identità:

$$m!n! = \int_0^{\infty} e^{-u} u^m du \int_0^{\infty} e^{-v} v^n dv$$

La funzione dipende da due parametri e può essere definita o con un fattoriale, oppure con un integrale (Evans et al. 1993):

$$B(m, n) = \frac{(m-1)!(n-1)!}{(m+n-1)!} = \frac{\Gamma(m)\Gamma(n)}{\Gamma(m+n)} = \int_0^1 u^{m-1}(1-u)^{n-1} du$$

dove si è usata la funzione gamma definita nel seguito. Dalla funzione beta si può ovviamente definire la distribuzione beta, la cui densità di probabilità è:

$$B(x, \alpha, \beta) = \frac{(1-x)^{\beta-1} x^{\alpha-1}}{B(\alpha, \beta)} = \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1}$$

La distribuzione beta rappresenta un modello binomiale. Anche la funzione gamma ha una definizione integrale:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} u^{z-1} e^{-u} du$$

Analogamente al caso precedente si definisce la distribuzione gamma con densità di probabilità:

$$\Gamma(x, \alpha, \beta) = \frac{\left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta-1} e^{-x/\alpha}}{\alpha \Gamma(\beta)}$$

La distribuzione gamma dipende da due parametri. Nel caso in cui  $\beta$  sia un numero intero, la distribuzione è detta distribuzione di Erlang.

## Appendice B

### Una derivazione alternativa della legge di Wien

Nella quinta parte della Pentalogia Planck immagina una variazione virtuale di energia fra le frequenze per poter introdurre la temperatura come grandezza direttamente associata al processo elettromagnetico. Ma tale procedura non è l'unica possibilità di ottenere la temperatura e quindi la legge di Wien. Si parta dalla definizione di entropia. La derivata dell'entropia rispetto alla frequenza è:

$$\frac{\partial S}{\partial \nu} = \frac{1}{a\nu^2} \log \frac{U}{b\nu} - \frac{1}{aU\nu} \frac{\partial U}{\partial \nu}$$

L'equazione (2.95), vale a dire la definizione di temperatura può essere ottenuta con un trucco formale: si estrae il termine  $dU_0/dt$  dall'equazione (2.92) e si sfrutta la regola di derivazione  $\frac{dS}{dt} \cdot \frac{dt}{dU} = \frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$ . È di fatto un procedimento simile che consente a Planck di calcolare la derivata seconda dell'entropia rispetto all'energia  $\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{1}{a\nu} \frac{1}{U} = -\frac{const}{U}$ . Se applichiamo questa procedura si ottiene:

$$\frac{\partial S}{\partial \nu} = -\frac{1}{\nu T} - \frac{1}{aU\nu} \frac{\partial U}{\partial \nu}$$

Se lo stato è stazionario, tale derivata è nulla; ciò consente di trovare la derivata dell'energia rispetto alla frequenza, la cui integrazione è ovviamente la legge di Wien:

$$\frac{1}{U} \frac{\partial U}{\partial \nu} = -\frac{a}{T}$$

ovvero:

$$\log U = \int \frac{a}{T} dv = \frac{a}{T} \int dv = \frac{av}{T}$$

Ora, poichè  $U$  è una funzione di  $v$ , per ragioni dimensionali si deve aggiungere un fattore  $bv$ , dove  $b$  è un'opportuna costante di proporzionalità. Ciò conduce a:

$$U = bv e^{\frac{av}{T}}$$

che è l'energia media dell'oscillatore, ossia l'equazione (2.96); da questa formula la legge di Wien in termini di frequenza segue immediatamente.



# Riferimenti bibliografici

- Badino, M.: 2000, *L'epistemologia di Planck nel suo contesto storico*, Edizioni Scientifiche Italiane, Napoli.
- Badino, M.: 2009, The odd couple: Boltzmann, Planck and the application of statistics to physics (1900-1913), *Annalen der Physik* **18**(2-3), 81–101.
- Badino, M.: 2010, Das Verfolgen einer Idee: Plancks Theorie idealer Gase, in D. Hoffmann (ed.), *Max Planck und die moderne Physik*, Springer, Berlin, pp. 135–148.
- Badino, M. and Robotti, N.: 2001, Max Planck and the constants of nature, *Annals of Science* **58**, 137–162.
- Bjerknes, V.: 1891a, Über den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Hertz'schen Leiter, *Annalen der Physik* **44**, 513–526.
- Bjerknes, V.: 1891b, Über die Erscheinung der multiplen Resonanz electrischer Wellen, *Annalen der Physik* **44**, 92–101.
- Bjerknes, V.: 1893, Das Eindringen electrischer Wellen in die Metalle und die electromagnetische Lichttheorie, *Annalen der Physik* **48**, 592–605.
- Boltzmann, L.: 1868, Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* **58**, 517–560.
- Boltzmann, L.: 1877, Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* **76**, 373–435.
- Boltzmann, L.: 1884, Ableitung des Stefan'schen Gesetzes betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie, *Annalen der Physik* **22**, 291–294.
- Boltzmann, L.: 1897a, Über irreversible Strahlungsvorgänge I, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 660–662.
- Boltzmann, L.: 1897b, Über irreversible Strahlungsvorgänge II, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 1013–1018.

- Boltzmann, L.: 1898a, Über vermeintlich irreversible Strahlungsvorgänge, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 182–187.
- Boltzmann, L.: 1898b, *Vorlesungen über Gastheorie*, Barth, Leipzig.
- Boltzmann, L.: 1909, *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Barth, Leipzig.
- Bremmer, H.: 1958, Propagation of electromagnetic waves, in S. Flügge (ed.), *Electric Fields and Waves*, Vol. 15 of *Handbuch der Physik*, Springer, Berlin, pp. 423–639.
- Brush, S. G.: 1976, *The Kind of Motion We Call Heat*, North Holland, Amsterdam.
- Brush, S. G.: 1983, *Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter*, Princeton University Press, Princeton.
- Buchwald, J.: 1998, Reflections on Hertz and the Hertzian dipole, in D. Baird, R. I. G. Hughes and A. Nordmann (eds), *Heinrich Hertz: Classical Physicists, Modern Philosopher*, Kluwer Academic, London, pp. 269–280.
- Burbury, S. H.: 1902, On irreversible processes and Planck's theory in relation thereto, *Philosophical Magazine* **3**(14), 225–240.
- Büttner, J., Renn, J. and Schemmel, M.: 2003, Exploring the limits of classical physics: Planck, Einstein, and the structure of a scientific revolution, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **34**, 37–59.
- Cercignani, C.: 1972, On the Boltzmann equation for rigid spheres, *Transport Theory and Statistical Physics* **2**(3), 211–225.
- Clausius, R.: 1851, On the moving force of heat and the laws of heat which may be deduced therefrom, *Philosophical Magazine* **2**, 1–20; 102–119.
- Clausius, R.: 1854, On a modified form of the second fundamental theorem in the mechanical theory of heat, *Philosophical Magazine* **12**, 81–98.
- Clausius, R.: 1857, On the nature of the motion which we call heat, *Philosophical Magazine* **14**, 108–127.
- Clausius, R.: 1858, On the mean length of the paths described by the separate molecules of gaseous bodies on the occurrence of molecular motion: together with some other remarks upon the mechanical theory of heat, *Philosophical Magazine* **17**, 81–91.
- Costantini, D. and Garibaldi, U.: 1997, A probabilistic foundation of elementary particle statistics. Part I, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **28**, 483–506.
- Costantini, D., Garibaldi, U. and Penco, M. A.: 1996, Ludwig Boltzmann alla nascita della meccanica statistica, *Statistica* **3**, 279–300.
- Crova, A.: 1880, Etude des radiations émises par les corps incandescents. Mesure optique des haute températures, *Annales de Chimie et de Physique* **19**, 472–550.
- D'Agostino, S.: 1975, Hertz's researches on electromagnetic waves, *Historical Studies in the Physical Science* **6**, 261–323.
- Damerow, P., Freudenthal, G., McLaughlin, P. and Renn, J.: 2004, *Exploring the Limits of Pre-classical Mechanics*, Springer, New York.
- Darrigol, O.: 1988, Statistics and combinatorics in early quantum theory, *Historical Studies in the Physical Science* **19**, 18–80.
- Darrigol, O.: 1991, Statistics and combinatorics in early quantum theory, II: Early symptom of indistinguishability and holism, *Historical Studies in the Physical Science* **21**, 237–298.
- Darrigol, O.: 1992, *From c-numbers to q-numbers. The classical analogy in the history of quantum theory*, University of California Press, Berkeley.

- Darrigol, O.: 2000, Continuities and discontinuities in Planck's Akt der Verzweiflung, *Annalen der Physik* **9**, 851–860.
- Darrigol, O.: 2001, The historians' disagreements over the meaning of Planck's quantum, *Centaurus* **43**, 219–239.
- Darwin, C. G. and Fowler, R. H.: 1922a, On the partition of energy, *Philosophical Magazine* **44**, 450–479.
- Darwin, C. G. and Fowler, R. H.: 1922b, On the partition of energy - Part II, *Philosophical Magazine* **44**, 823–842.
- Dias, P. M. C.: 1994, Will someone say exactly what the H-theorem proves? A Study of Burbury's Condition A and Maxwell's Proposition II, *Archive for History of Exact Sciences* **46**(4), 341–366.
- Ehrenfest, P.: 1905, Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* **114**, 1301–1314.
- Ehrenfest, P.: 1906, Zur Planckschen Strahlungstheorie, *Physikalische Zeitschrift* **7**, 528–532.
- Ehrenfest, P. and Ehrenfest, T.: 1911, *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Dover, New York.
- Einstein, A.: 1905, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik* **17**, 132–148.
- Evans, M., Hastings, N. and Peacock, B.: 1993, *Statistical Distributions*, 2 edn, Wiley and Sons, New York.
- Galison, P.: 1981, Kuhn and the quantum controversy, *The British Journal for the Philosophy of Science* **32**, 71–85.
- Garbasso, A. and Aschkinass, E.: 1894, Über Brechung und Dispersion der Strahlen electrischer Kraft, *Annalen der Physik* **53**, 534–541.
- Garber, E.: 1976, Some reactions to Planck's law, *Studies in History and Philosophy of Science* **7**, 89–126.
- Gearhart, C.: 2002, Planck, the quantum, and the historians, *Physics in Perspective* **4**, 170–215.
- Heilbron, J.: 1986, *The Dilemmas of an Upright Man. Max Planck as Spokesman for German Science*, University of California Press, Berkeley.
- Hertz, H.: 1889, Die Kräfte electrischer Schwingungen, behandelt nach der Maxwell'schen Theorie, *Annalen der Physik* **36**(1), 1–22.
- Hettner, G.: 1922, Die Bedeutung von Rubens Arbeiten für die Plancksche Strahlungsformel, *Die Naturwissenschaften* **10**(48), 1033–1038.
- Hoffmann, D.: 2001, On the experimental context of Planck's foundation of quantum theory, *Centaurus* **43**, 240–259.
- Hoyer, U.: 1980, Von Boltzmann zu Planck, *Archive for History of Exact Sciences* **23**, 47–86.
- Joos, G.: 1959, *Theoretical Physics*, Hafner Publishing Co., New York.
- Jost, R.: 1995, Planck-Kritik des T. Kuhn, *Das Märchen vom Elfenbeinernen Turm. Reden und Aufsätze*, Springer, Berlin.
- Kangro, H.: 1970, *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes*, Steiner, Wiesbaden.
- Kirchhoff, G. R.: 1859, Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme, *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **12**, 783–787.

- Kirchhoff, G. R.: 1860, Über das Verhältniß zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht, *Annalen der Physik* **109**, 275–301.
- Klein, M. J.: 1962, Max Planck and the beginnings of the quantum theory, *Archive for History of Exact Sciences* **1**, 459–479.
- Klein, M. J., Shimony, A. and Pinch, T.: 1979, Paradigm lost? A review symposium, *Isis* **70**, 429–440.
- Kuhn, T.: 1978, *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity, 1894-1912*, Oxford University Press, Oxford.
- Kuhn, T.: 1984, Revisiting Planck, *Historical Studies in the Physical Science* **14**, 232–252.
- Langley, S. P.: 1886a, Observations on invisible heat-spectra and the recognition of hitherto unmeasured wavelength, made at the Allegheny Observatory, *Philosophical Magazine* **21**, 394–409.
- Langley, S. P.: 1886b, Sur les spectres invisibles, *Annales de Chimie et de Physique* **9**, 433–506.
- Lommel, E.: 1878, Theorie der Absorption und Fluorescenz, *Annalen der Physik* **3**(2), 251–283.
- Lorentz, H. A.: 1902, On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wavelengths, *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam* **5**, 666–685.
- Lorentz, H. A.: 1910, Alte und neue Fragen der Physik, *Physikalische Zeitschrift* **11**, 1234–1257.
- Loschmidt, J.: 1876, Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* **73**, 128–142.
- Lummer, O. and Pringsheim, E.: 1899a, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers, *Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft* **1**, 23–41.
- Lummer, O. and Pringsheim, E.: 1899b, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins, *Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft* pp. 215–235.
- Lummer, O. and Pringsheim, E.: 1900, Über die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen, *Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft* pp. 163–180.
- Maxwell, J.: 1860, Illustrations of the Dynamical Theory of Gases, I. On the Motions and Collisions of Perfectly Elastic Spheres, *Philosophical Magazine* **19**, 19–32.
- Maxwell, J.: 1867, On the dynamical theory of gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **157**, 49–88.
- Maxwell, J.: 1871, *Theory of Heat*, Longmans, Green and Co., London.
- Michelson, W. A.: 1887, Essai theoretique sur la distribution de l'énergie dans les spectre des solides, *Journal de Physique et le Radium* **6**, 467–479.
- Needell, A.: 1980, *Irreversibility and the Failure of Classical Dynamics: Max Planck's Work on the Quantum Theory, 1900-1915*, PhD thesis, University of Michigan, Ann Arbor.
- Netto, E.: 1901, *Lehrbuch der Combinatorik*, Teubner, Leipzig.
- Planck, M.: 1879, *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*, Ackermann, München.

- Planck, M.: 1891, Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **8**, 647–656.
- Planck, M.: 1896, Absorption und Emission electrischer Wellen durch Resonanz, *Annalen der Physik* **57**(1), 1–14.
- Planck, M.: 1897a, Notiz zur Theorie der Dämpfung electrischer Schwingungen, *Annalen der Physik* **63**, 419–422.
- Planck, M.: 1897b, Über electrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden, *Annalen der Physik* **60**, 577–599.
- Planck, M.: 1897c, Über irreversible Strahlungsvorgänge. 1. Mitteilung, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 57–68.
- Planck, M.: 1897d, Über irreversible Strahlungsvorgänge. 2. Mitteilung, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 715–717.
- Planck, M.: 1897e, Über irreversible Strahlungsvorgänge. 3. Mitteilung, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 1122–1145.
- Planck, M.: 1898, Über irreversible Strahlungsvorgänge. 4. Mitteilung, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 449–476.
- Planck, M.: 1899, Über irreversible Strahlungsvorgänge. 5. Mitteilung, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 440–480.
- Planck, M.: 1900a, Entropie und Temperatur strahlender Wärme, *Annalen der Physik* **4**, 719–737.
- Planck, M.: 1900b, Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung, *Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft* **2**, 202–204.
- Planck, M.: 1900c, Über irreversible Strahlungsvorgänge, *Annalen der Physik* **1**, 69–122.
- Planck, M.: 1900d, Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum, *Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft* **2**, 237–245.
- Planck, M.: 1901, Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, *Annalen der Physik* **4**, 553–563.
- Planck, M.: 1906, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, Barth, Leipzig.
- Planck, M.: 1958, *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- Rayleigh, J. W. S.: 1900, Remarks upon the law of complete radiation, *Philosophical Magazine* **49**, 539–540.
- Reiche, F.: 1922, *The Quantum Theory*, Dutton, New York.
- Rosenfeld, L.: 1936, La premiere phase de l'evolution de la theorie des quanta, *Osiris* **2**, 148–196.
- Rowland, H. A.: 1884, On the propagation of an arbitrary electro-magnetic disturbance, on spherical waves of light and the dynamical theory of diffraction, *American Journal of Mathematics* **6**(4), 359–381.
- Rubens, H.: 1894, Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel, *Annalen der Physik* **51**, 267–286.
- Seth, S.: 2010, *Crafting the Quantum. Arnold Sommerfeld and the Practice of Theory, 1890-1926*, MIT Press, Cambridge.
- Stefan, J.: 1879, Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* **79**, 391–428.
- Thiesen, M.: 1900, Über das Gesetz der schwarzen Strahlung, *Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft* **2**, 65–70.

- Uffink, J.: 2007, Compendium of the foundations of classical statistical mechanics, in J. Butterfield and J. Earman (eds), *Philosophy of Physics*, Vol. 2, North Holland, Amsterdam, pp. 923–1074.
- Weber, H. F.: 1888, Untersuchungen über die Strahlung fester Körper, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 933–957.
- Wien, W.: 1893a, Die obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweitem Hauptsatz der Wärmetheorie, *Annalen der Physik* **49**, 633–641.
- Wien, W.: 1893b, Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* pp. 55–62.
- Wien, W.: 1894, Temperatur und Entropie der Strahlung, *Annalen der Physik* **52**, 132–165.
- Wien, W.: 1896, Über die Energievertheilung in Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers, *Annalen der Physik* **58**, 662–669.
- Wien, W.: 1909, Theorie der Strahlung, in A. Sommerfeld (ed.), *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, Vol. V.3, Teubner, Leipzig, pp. 282–357.
- Zermelo, E.: 1896, Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie, *Annalen der Physik* **57**, 485–494.